

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•
Вестник Одесского
национального университета

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

Том 27, випуск 2(82) 2022

Одеса
ОНУ
2022

Засновник та видавець

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Відповідальний за випуск – Р.Є. Хома

Редакційна рада:

В.І. Труба, докт. юр. наук (голова ред. ради); В.О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С.М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В.В. Глебов, канд. іст. наук; Л.М. Голубенко, канд. філол. наук; Л.М. Дунаєва, д-р політ. наук; В.В. Заморов, канд. біол. наук; О.В. Запорожченко, канд. біол. наук; О.А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; Н.В. Кондратенко, д-р філол. наук; Ю.А. Ніцук, докт. фіз.-мат. наук; Н.М. Крючкова, канд. екон. наук; В.Г. Кушнір, д-р іст. наук; В.В. Менчук, канд. хім. наук; М.І. Ніколаєва, канд. політ. наук; М.О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л.М. Токарчук, канд. юр. наук; В.В. Яворська, д-р геогр. наук.

Редакційна колегія журналу:

І.Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т.Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В.М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В.Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В.П. Доценко, д-р хім. наук, професор; В.Ф. Зінченко, д-р хім. наук, професор; Ю.В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г.Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т.В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; В.Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; О.Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; Ю.І. Сливка, д-р хім. наук, ст. співр.; О.О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О.В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Р.Є. Хома, д-р хім. наук, професор (відповідальний секретар); Н.Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар)

Закордонні члени редакційної колегії журналу:

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; Lukov Vladimir, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; Muratov Eugen, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; Nefedov Sergey, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; Panyushkin Viktor, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Протокол № 8 від 29.03.2022 р.

Відповідно до наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»).

© Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, 2022

ЗМІСТ

Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. А.-А. Еннан, О. С. Ракитський ВПЛИВ ДЕЯКИХ КАТАЛІТИЧНИХ ОТРУТ НА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ НА ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ	5
В. Ф. Зінченко, О. Г. Єршомін, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак, А. В. Бабенко СПЕКТРИ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ СИСТЕМИ $\text{CeF}_3\text{--EuF}_3\text{--NaCl--KCl}$	20
В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук, Л. В. Садковська ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЯК ФАКТОР СТАБІЛІЗАЦІЇ ВАЛЕНТНИХ СТАНІВ У СКЛАДНИХ ОКСИДАХ p- ТА d-ЕЛЕМЕНТІВ	35
Д. В. Снігур, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, О. М. Чеботарьов СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СТИБІО(III) З ПЕРХЛОРАТОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО	42
К. В. Плюта, Д. В. Снігур ДО ПИТАННЯ ПРО МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ АЗО-БАВРНИКІВ НА МОДИФІКОВАНИХ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ	50
І. І. Желтвай, Є. В. Тимухін, Р. Є. Хома, С. В. Водзінський ВИКОРИСТАННЯ ОФІСНОГО СКАНЕРУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЦИФРОВИХ ЗОБРАЖЕНЬ ОБ'ЄКТІВ АНАЛІЗУ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ КОЛІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК	64
О. Ю. Корнилов, А. А. Крисько, О. Л. Крисько, С. Е. Самбурський МЕТОД СИНТЕЗУ ОПТИЧНО ЧИСТИХ ЕНАНТІОМЕРІВ 5-АРИЛ ЗАМІЩЕНИХ 3-МЕТИЛ-7-НІТРО-1,2-ДИГІДРО-3Н-1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНІВ	76
С. Ю. Бачинський, Ю. В. Ішков, В. Х. Кравцов, С. А. Андронаті ЗАМІЩЕНІ АМІНОХАЛКОНИ ЯК ВИХІДНІ СПОЛУКИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НОВИХ ПОХІДНИХ 1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІНІВ	83
Р. Є. Хома, Н. М. Абрамова, С. А. Кіро, І. М. Книш ЗАХИСТ ОРГАНІВ ДИХАННЯ ВІД ДІЇ АМІАКУ	93
ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ	
СВІТЛИЙ ПАМ'ЯТІ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ СЕРГІЯ АНДРІЙОВИЧА АНДРОНАТІ	108
СВІТЛИЙ ПАМ'ЯТІ ПРОФЕСОРА АЛІМА АБДУЛ-АМІДОВИЧА ЕННАНА.....	110
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	113

CONTENT

T. O. Kiose, A. S. Truba, T. L. Rakitskaya, A. A.-A. Ennan, O. S. Rakitskiy EFFECT OF CERTAIN CATALYTIC POISONS ON THE ACTIVITY OF CUPRUM-PALADIUM COMPLEXES APPLIED ON CARBON MATERIAL IN THE REACTION IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION BY AIR OXYGEN.....	5
V. F. Zinchenko, O. G. Ierimion, I. V. Stoyanova, G. V. Volchak, A. V. Babenko DIFFUSE REFLECTION SPECTRA OF FROZEN SALT MELTS OF THE CeF_3 - EuF_3 - NaCl - KCl SYSTEMS	20
V. F. Zinchenko, V. V. Menchuk, L. V. Sadkovska ELECTRONEGATIVITY AS A FACTOR OF STABILIZATION OF VALENCE STATES IN COMPLEX OXIDES OF p- AND d-ELEMENTS	35
D. V. Snigur, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, O. M. Chebotarev SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF STIBIUM (III) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRILIUM PERCHLORATE	42
K. V. Pliuta, D. V. Snigur TO THE PROBLEM ON THE OXIDATION MECHANISM OF AZO DYES ON MODIFIED CARBON-PASTE ELECTRODES	50
I. I. Zheltvay, E. V. Timukhin, R. E. Khoma, S. V. Vodzinskii OFFICE SCANNER USE FOR OBTAINING ANALYSIS OBJECTS DIGITAL IMAGES AND THEIR COLOR CHARACTERISTICS COMPUTER DETERMINATION.....	64
A. Yu. Korniylov, A. A. Krysko, O. L. Krysko, S. E. Sambursky SYNTHESIS METHOD OF OPTICALLY PURE ENANTIOMERS OF 5-ARYL SUBSTITUTED 3-METHYL-7-NITRO-1,2-DIHYDRO-3H-1,4- BENZODIAZEPIN-2-ONES.....	76
S. Yu. Bachinskii, Yu. V. Ishkov, V. Ch. Kravtsov, S. A. Andronati SUBSTITUTED AMINOCHALCONES AS STARTING COMPOUNDS FOR RECEIVING NEW 1,4-BENZODIAZEPINES DERIVATIVES	83
R. E. Khoma, N. M. Abramova, S. A. Kiro, I. M. Knysch RESPIRATORY PROTECTION AGAINST AMMONIA	93
 DATES. EVENTS. FACTS	
IN MEMORY ACADEMICIAN OF THE NAS OF UKRAINE SERGII ANDRIEVICH ANDRONATI	108
IN MEMORY PROFESSOR ALIM ABDUL-AMIDOVICH ENNAN	110
INFORMATION FOR AUTHORS	113

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

Т. О. Кіосе^{1,2}, Т. Л. Ракитська^{1,2}, А. С. Труба¹, А. А.-А. Еннан²,
О. С. Ракитський²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
Україна, E-mail: kiose@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна.

ВПЛИВ ДЕЯКИХ КАТАЛІТИЧНИХ ОТРУТ НА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ НА ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ КУПРУМ-ПАЛАДІЄВИХ КОМПЛЕКСІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Досліджено адсорбційні властивості вуглецевого волокнистого матеріалу (ВВМ) та каталізатора окиснення монооксиду карбону Pd(II)-Cu(II)/ВВМ відносно парів води й діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора. Встановлено, що зі збільшенням відносної вологості ГПС та кількості адсорбованого каталізатором Pd(II)-Cu(II)/ВВМ діоксиду сульфуру ступень конверсії монооксиду карбону суттєво знижується. Визначено, що, тільки при відносній вологості газоповітряної суміші, яка дорівнює $30\% C_{CO}^K < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³).

Ключові слова: монооксид карбону, діоксид сульфуру, пари води, каталітичні отрути, вуглецеві матеріали, окиснення

Одна з ключових проблем гетерогенного каталізу полягає в деактивації каталізаторів. Класифікація деактивації відбувається за типом (хімічна, термічна та механічна) і за механізмом (отруєння, термічна деградація, газофазні та твердофазні реакції, стирання/дроблення та інші) [1]. Отруєння каталізатора відбувається в результаті блокування (сильна хемосорбція) активних центрів молекулами реагентів, або продуктів, або домішок. Каталізатори низькотемпературного газофазного окиснення монооксиду карбону киснем повітря, а саме оксидні, металеві та металокомплексні, втрачають свою активність під дією таких хімічних отрут як SO₂, H₂S, PH₃, H₂O [2]. У разі нанесених на різні носії металокомплексних каталізаторів Вакер-типу, а саме Pd(II)-Cu(II)/S (S – носії різного походження), дослідження впливу отрутих домішок на активність та захисну дію каталізаторів є актуальними, оскільки такі каталізатори використовуються в засобах індивідуального захисту органів дихання (СІЗОД) людини в середовищах, повітря яких насичене парами води та може бути забрудненим діоксидом сульфуру. В роботі [3] узагальнені результати дослідження впливу вологоємності та відносної вологості ГПС на активність каталізаторів окиснення СО складу Pd(II)-Cu(II)/S, в яких в якості носія були використані носії різного походження. Нами розроблено вискоєфективний каталізатор Вакер-типу, в якому носієм є вуглецевий волокнистий матеріал (ВВМ) [4]. Для такого каталізатора відсутні дослідження, щодо впливу каталітичних отрут, а саме SO₂ і H₂O, на його активність в реакції низькотемпературного окиснення СО киснем повітря.

Як носії, так і каталізатори на їх основі, мають різну спорідненість до молекул води, яку можна охарактеризувати за допомогою ізотерм адсорбції пари води. Дослідження адсорбції пари води вуглецевими волокнистими матеріалами та каталізаторами є поодинокими [5–7]. В зв'язку з цим накопичення адсорбційно-десорбційних результатів надасть можливість оптимізувати умови використання каталізаторів в ЗІЗОД.

Вуглецеві матеріали, а саме активоване вугілля та вуглецеві волокнисті матеріали, ефективно досліджуються та застосовуються для очистки відходящих газів різних підприємств, особливо теплостанцій, від діоксиду сульфуру [8–16]. Аналіз результатів показав, що для отримання ВВМ в якості прекурсорів використовують головним чином поліакрилонітрилові волокна (PAN), бітумні маси та ткане фенольне волокно, які піддають за певними технологіями активації, від умов яких залежить адсорбційна ємність ВВМ відносно діоксиду сульфуру [8, 10, 14, 15]. Для покращення адсорбційних властивостей ВВМ модифікують розчином аміаку методом імпрегнування [11, 13]. З кінетичної точки зору типовим є профіль функції $C_{\text{SO}_2}^k - \tau$, коли впродовж деякого часу на виході з реактору концентрація SO_2 не фіксується, а далі після проскоку наростає $C_{\text{SO}_2}^k$ та досягає початкову концентрацію діоксиду сульфуру [9, 12]. Час захисної дії зразків коливається в межах 50–75 хвилин і залежить від концентрації SO_2 , температури, вологості повітря та наявності інших домішок [8, 12, 14]. В деяких випадках за умови наявності в ГПС кисню та парів води, а також температури 30 °С, адсорбція діоксиду сульфуру зразком ВВМ здійснюється зі встановленням стаціонарного режиму, в якому концентрація SO_2 перевищує ГПК (10 мг/м³).

З наведених результатів випливає, що зовсім обмежені дані про використання ВВМ, прекурсором якого є целюлоза, або гідратцелюлоза. Відсутні дані про взаємодію діоксиду сульфуру з нанесеними на ВВМ каталітичними композиціями, що є активними в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

Мета роботи – дослідити адсорбційні властивості вуглецевого волокнистого матеріалу та каталізатора окиснення монооксиду карбона Pd(II)-Cu(II)/ВВМ відносно парів води й діоксиду сульфуру, а також їх вплив на захисні властивості каталізатора.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. В роботі в якості носія базових складових каталізатора Вакер-типу окиснення CO, а саме K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і KBr, використовували нетканий вуглецевий волокнистий матеріал Карбопон В-Актив-200–65-А (ВВМ), прекурсором якого була гідратцелюлоза. В табл. 1 узагальнені технічні характеристики ВВМ, які надав постачальник «СвітлогорськХімволокно» та наші власні дані.

Зразок попередньо сушили при температурі 110 °С до сталої маси. Носій масою 2 г імпрегнували за вологоємністю водно-спиртовим розчином, що містить у заданих співвідношеннях прекурсор паладію та купруму у вигляді K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та допоміжний компонент KBr. Далі за текстом каталізатор умовно позначали Pd(II)-Cu(II)/ВВМ. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за

умови 20–25 °С протягом 20–24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110 °С до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури. В дослідженнях використовували каталізатор із сталим складом, моль/г: $C_{Pd(II)} = 1,7 \cdot 10^{-4}$; $C_{Cu(II)} = 4,68 \cdot 10^{-4}$; $C_{Br^-} = 6,0 \cdot 10^{-4}$.

Таблиця 1

Технічні характеристики нетканого ВВМ Карбопон

Table 1

Technical characteristics of nonwoven CFM Carboпон

Показник	Значення
Поверхнева щільність, г/м ²	145
Об'ємна густина, г/дм ³	81
Товщина, мм	1,9
Адсорбційна активність по МБ*, мг/г	370
Граничний обсяг сорбційного простору по парам бензолу, см ³ /г	0,56
Масова частка золи, %	3,4
**Величина питомої поверхні по N ₂ , м ² /г	1029
**рН суспензії	7,63

МБ* – метиленовий блакитний, ** – власні результати

Методи та техніка дослідження. Електронно-мікроскопічні дослідження морфології та визначення локального складу проводилися методом електронно-зондового мікроаналізу на сканівному електронному мікроскопі JSM-6390LV з енергодисперсійним спектрометром (AZtechEnergy X-maxⁿ 50). Роздільна здатність мікроскопу становила 10 нм. Система EDS мікроаналізу дозволяє проводити аналіз елементного складу матеріалів з енергетичною роздільною здатністю – 127 eV за K_a-лінією мангану. Елементи, що аналізуються – від ⁴Be до ⁹⁴Pu. Дослідження проводилися при прискорюючій напрузі U=15 kV. Локальність аналізу становила 1–5 мкм. Для кількісного аналізу використовувалася корекція матричних ефектів методом XPP (розширений метод Puchou/Pichoir), що дозволяє визначати хімічний склад з точністю 0,1 мас.%. За допомогою цього методу виконано якісний (спектри) та кількісний аналіз хімічного складу.

Адсорбцію десорбцію парів води зразками ВВМ та Pd(II)-Cu(II)/ВВМ досліджували в термостатованій при 20 °С вакуумній установці із кварцовими пружинними вагами Мак Бена-Бакра [17, 18].

ГПС із визначеною концентрацією СО отримували шляхом розведення концентрованого газу (98–99 об.% СО) очищеним за допомогою фільтрів, заповнених фільтруючим матеріалом ФП і активованим вугіллям марки СКН-К, повітрям до необхідної концентрації – 300 мг/м³. Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву

(C_{CO}^K) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621ЭХ04 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м³.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{\omega(C_{CO}^n - C_{CO}^K)}{m_{ef}}, \text{ моль/(г·с)} \quad (1)$$

де $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата, л/с; C_{CO}^n , C_{CO}^K – початкова та кінцева концентрації СО, моль/л; m_{ef} – ефективна маса зразка каталізатора, г, що припадає на діаметр робочої зони алонжа.

Ступінь перетворення СО у стаціонарному режимі ($h_{ст}$) та стехіометричний коефіцієнт (n) визначали за формулами:

$$\eta_{ст} = \frac{(C_{CO}^n - C_{CO}^K)}{C_{CO}^n} \cdot 100, \% \quad (2)$$

$$n = Q_{досл} / Q_{Pd(II)} \quad (3)$$

ГПС, що містить SO₂ у концентрації 150 мг/м³, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO₂ в змішувачі. Початкову ($C_{SO_2}^n$) та кінцеву ($C_{SO_2}^K$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 («Аналітприлад», Україна), чутливість якого – 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Для оцінки захисних властивостей каталітичних композицій використовували показники: t_0 – період часу, протягом якого на кінетичній кривій $C_{SO_2}^n = 0$; $\tau_{ГПК}$ – час захисної дії, тобто час досягнення ГПК.

Константу швидкості реакції першого порядку ($k_{1/2}$) за часом напівперетворення ($t_{1/2}$) діоксиду сульфуру розраховували за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \quad (4)$$

Дослідну кількість газів СО та SO₂ ($Q_{досл}$), що прореагували визначали з урахуванням експериментальної функції $\Delta_{SO_2} - \tau$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Морфологія. Елементний склад

На рис. 1 представлена морфологія поверхні (Карбопон), яка є типовою для вуглецевих волокнистих матеріалів [19–20]. На окремих волокнах спостерігаються домішки, які належать продуктам розкладання різних добавок, що використовують в технології ВВМ. Це можуть бути, наприклад, кремнійорганічні сполуки для структуризації волокна. Наявність домішок добре видно на рис. 1б при збільшенні зображення в 10 000 разів. Треба зазначити, що домішки розподіляються нерівномірно.

Рис. 1в містить зображення ділянки поверхні волокна з мінімальним вмістом домішок. Видно, що поверхня ВВМ в процесі активації (обробка при високій температурі сумішшю H₂O+CO₂) зазнає ерозії – утворюються різного розміру та гли-

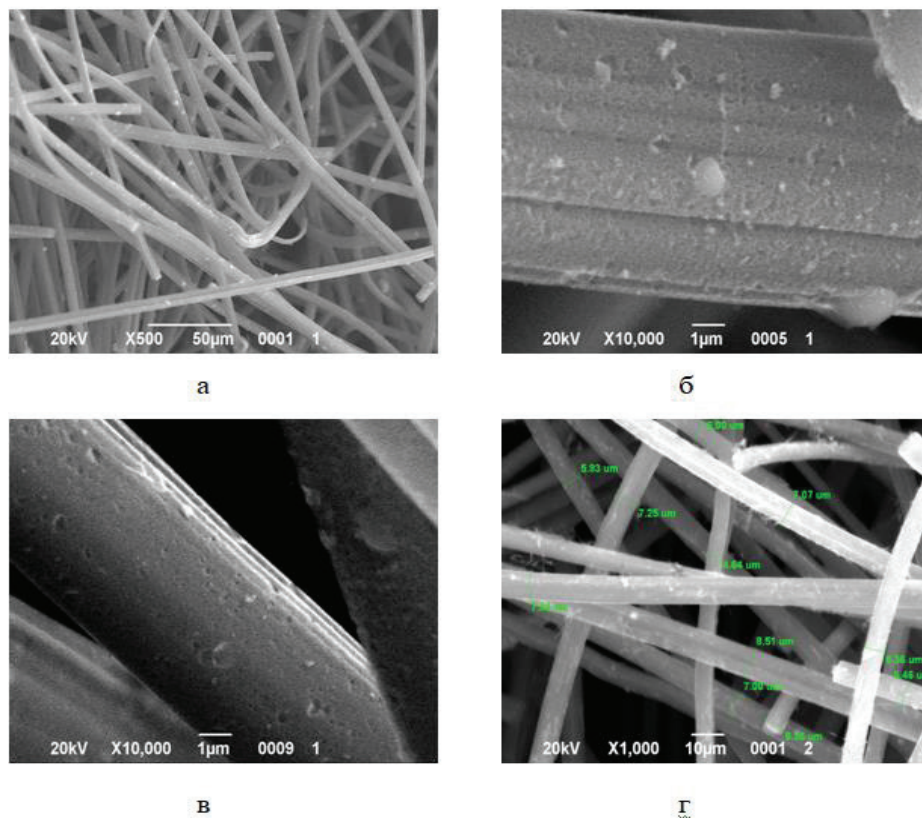


Рис. 1. СЕМ-зображення ВВМ: загальний вид (а); різні ділянки (б, в); розміри волокон (г).

Fig. 1. SEM image of CFM-II (Carbopon): general view (a); different areas (b, v); fiber sizes (z).

бини каверни. Із рис. 1г видно, що ширина окремих волокон лежить в інтервалі 4,6–8,5 мкм.

На рис. 2 наведені СЕМ-зображення поверхні каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ (Карбопон). Видно, що при нанесенні компонентів каталізатора волокна не втрачають свою форму (а). Поверхня волокон нерівномірно вкрита домішками (б, в).

У разі каталізатора (рис. 2б, в) ерозія волокон зросла й на поверхні видно дуже маленькі агломерати, які формуються кристалітами фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. На вуглецевій поверхні відбувається відновлення паладію(II), але агломератів $[\text{Pd}^0]$ не спостерігається, що узгоджується з даними [21].

На рис. 3 показані позиції локального аналізу елементного складу вуглецевого матеріалу Карбопон. Результати двох спектрів 1 і 2 (табл. 2) свідчать про наступне. Вуглецевий матеріал в цілому характеризується високим вмістом вуглецю та кисню, але їх розподіл є неоднорідним. Так, наприклад, вміст кисню у першому спектрі майже у 2,5 рази вище, ніж у другому спектрі. Це може свідчити про збіль-

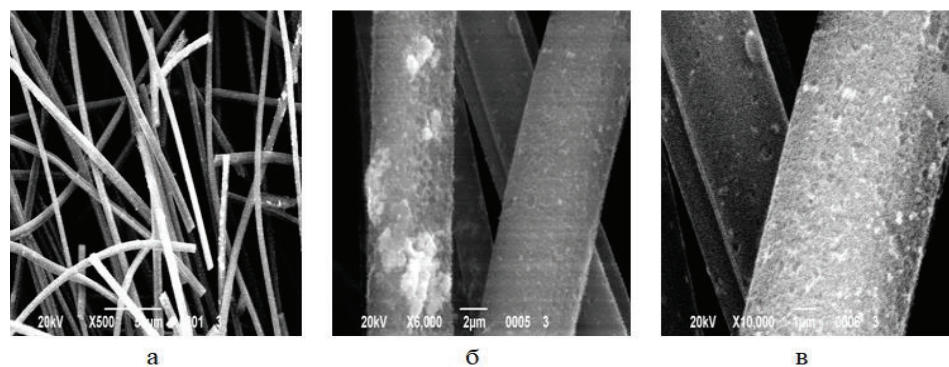


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM: загальний вид (а); окремі ділянки (б, в).

Fig. 2. SEM image of the catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM surface: general view (a); different areas (б, в).

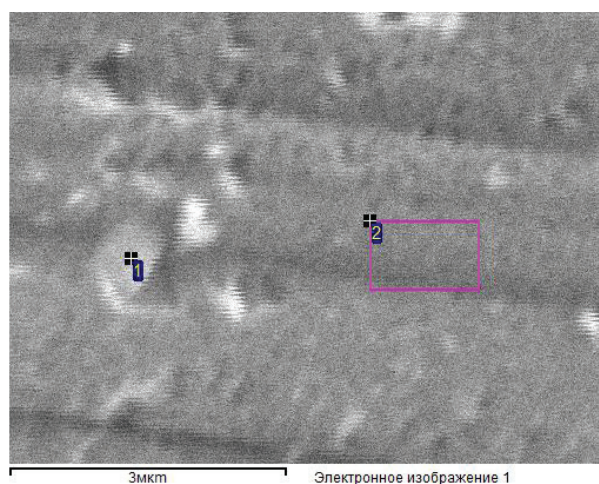


Рис. 3. Позиції локального аналізу BBM

Fig. 3. Positions of local analysis of CFM

шення кисеньвмісних функціональних груп BBM та наявність кремнійорганічних домішок, які визначаються в ІЧ-спектрах зразків по валентним коливанням Si-OC. До того ж вміст силіцію у спектрі 1 також більше, ніж в спектрі 2. Вміст інших мінеральних домішок коливається в межах 0,03–1,32 мас%.

За даними [22] зразок карбону містить вуглецю 76,7 мас%, а кисню 18,1 мас% (табл. 3). Нажаль, в роботі немає інформації про метод аналізу. В порівнянні з нашими даними це є близький до усередненого результату.

Таблиця 2

Результати елементного аналізу (мас%) BBM

Table 2

The results of elemental analysis (mass%) of CFM

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Zn	Всього
1	63,37	32,54	1,27	0,05	0,03	2,22	0,04	0,06	0,24	100,00
2	83,07	14,63	1,32	-	-	0,80	0,11	0,08	-	100,00
Спектр	C	O	H	N	Al	Si	S	Ca	Zn	Всього
Карбон [22]	76,7	18,10	4,60	0,60	-	-	-	-	-	

На рис. 4 показані позиції локального елементного аналізу каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM$. Результати двох спектрів (табл. 3) свідчать про: нерівномірний розподіл купруму. Вміст паладію та броду в двох точках майже не змінюється.

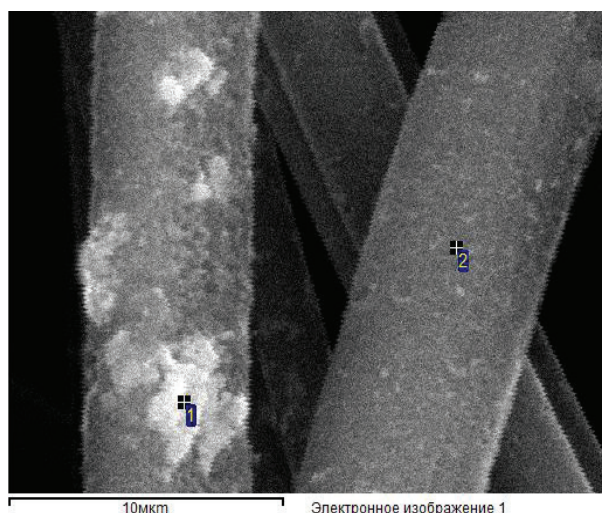


Рис. 4. Позиції локального аналізу каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM.

Fig. 4. Positions of local catalyst Pd(II)-Cu(II)/ CFM analysis.

Таблиця 3

Результати елементного аналізу (мас%) каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM

Table 3

The results of elemental analysis (mass%) of Pd(II)-Cu(II)/BBM catalyst

Спектр	C	N	O	Na	Si	Cl	K	Cu	Br	Pd	Всього
1	52,77	3,40	14,65	0,42	1,20	6,45	8,35	2,11	8,18	2,47	100
2	64,21	3,02	14,13	-	0,59	2,02	3,57	1,29	8,61	2,56	100

3.2. Адсорбція парів води

На рис. 5 представлені ізоТЕРМИ адсорбції-десорбції пари води зразками вихідного ВВМ та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ.

У відповідності з класифікацією [23] ізоТЕРМИ адсорбції віднесені до IV типу, якій характеризується різким збільшенням величини адсорбції за умови $p/p_s > 0,8$. Для каталізатора встановлено не тільки різке підвищення величини сорбції при $p/p_s > 0,86$, але й різке зростання величини максимальної адсорбції, яка майже в 3 рази перевищує результат для носія ВВМ. Цей результат свідчить про зростання гідрофільності поверхні каталізатора та може опосередковано вказувати на наявність нанокластерів паладію. За даними авторів [24] зразки, що містять нанокластери паладію на силікаті, або цеоліті, мають значно вищу величину максимальної адсорбції парів води, ніж відповідні носії.

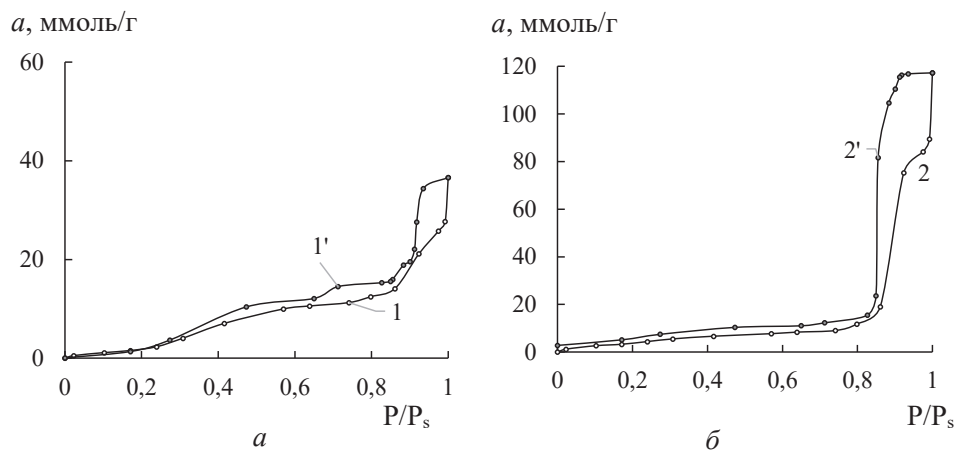


Рис. 5. ІзоТЕРМИ адсорбції (1, 2) – десорбції (1', 2') парів води зразками ВВМ (а) та Pd(II)-Cu(II)/ВВМ (б) при температурі 20 °С

Fig. 5. Adsorption isotherms (1, 2) – desorption (1', 2') water vapor with samples CFM (a) and Pd(II)-Cu(II)/CFM (b) at temperature 20 °C

Десорбційна гілка ізоТЕРМИ характеризується петлею гістерези, яка належить до типу НЗ, та поширюється в області значень p/p_s від 1,0 до 0,3 для носія (рис. 5а) та є незамкненою у разі каталізатора (рис. 5 б). Останнє підтверджує незворотну взаємодію компонентів каталізатора з адсорбованими молекулами води та утворення за нашими даними фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (матеріали на стадії публікації). Плато на десорбційних гілках ізоТЕРМ адсорбції парів води при високих p/p_s характерні для мікропористих зразків [25], якими є ВВМ та каталізатор на його основі.

3.3. Адсорбція діоксиду сульфуру зразками ВВМ та Pd(II)-Cu(II)/ВВМ

На рис. 6. представлені профілі кінетичних кривих, що характеризують зміну $C_{\text{SO}_2}^k$ у часі при поглинанні діоксиду сульфуру вихідним зразком ВВМ (крива 1) та каталізатором Pd(II)-Cu(II)/ВВМ. У двох випадках спостерігаємо типову кінетику – наявність ділянки, яка відповідає досягненню ППК_{SO₂} (10 мг/м³). Час захисної дії зростає від 20 хв для ВВМ і до 280 хвилин для каталізатора, що вказує на участь Pd(II) і Cu(II) в реакції з діоксидом сульфуру, але як і у разі ВВМ, стаціонарний режим не встановлюється та через деякий час вихідна концентрація SO₂ дорівнює початковій (150 мг/м³).

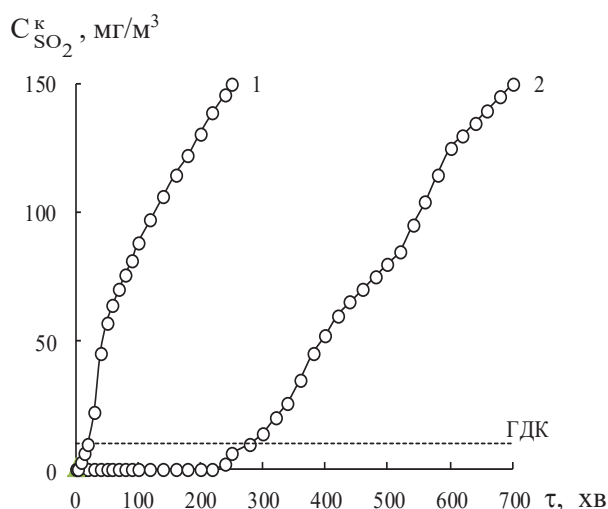


Рис. 6. Зміна $C_{\text{SO}_2}^k$ у часі при поглинанні SO₂ з газоповітряної суміші зразками ВВМ (крива 1) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ (крива 2).

Fig. 6. Change of $C_{\text{SO}_2}^k$ in time when absorbing SO₂ from the gas mixture with samples CFM (curve 1) and catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM (curve 2).

3.4. Вплив відносної вологості ГПС на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ окиснення монооксиду карбону

Каталізатор Pd(II)-Cu(II)/ВВМ тестували в реакції окиснення монооксиду карбону при різній відносній вологості ГПС, яку досягали шляхом пропускання газоповітряного потоку через сухий силікагель (30%), розчин NaCl (65%) та дистильовану воду (90%). Кінетика окиснення СО киснем в присутності каталізатора при різній вологості ГПС представлена графіком в координатах $C_{\text{CO}}^k - \tau$ на рис. 7. Розрахункові дані узагальнені у табл. 4. Зі зростанням відносної вологості ГПС профіль кінетичних кривих не змінюється та є характерним для каталітичного окиснення монооксиду карбону. Втім кінетичні (W_p , $W_{\text{ст}}$, C_{CO}^k , $\eta_{\text{ст}}$) та стехіометричні ($Q_{\text{досл}}$, n) характеристики реакції суттєво змінюються. Показовим є підвищення

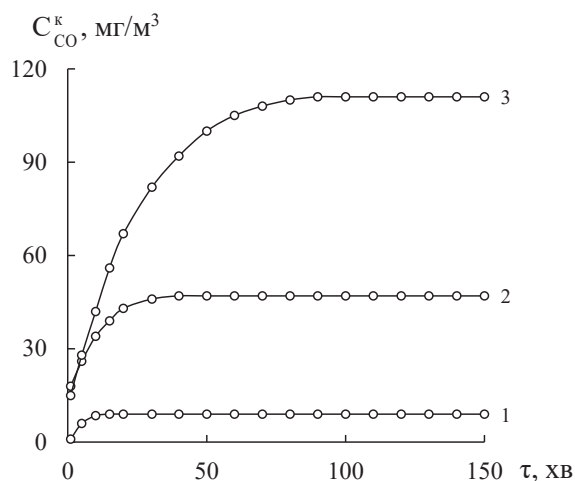


Рис. 7. Зміна C_{CO}^k у часі в присутності 4-х шарового каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM при варіюванні відносної вологості (φ),%: 1–30; 2–65; 3–90

$C_{SO_2}^n = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ г}$; $\tau = 0,36 \text{ с}$

Fig. 7. Change of C_{CO}^f in time in the presence of a 4-layer catalyst Pd(II)-Cu(II)/CFM when varying the relative humidity (φ),%: 1–30; 2–65; 3–90

$C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$; $U = 2,1 \text{ sm/sec}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ g}$; $\tau = 0,36 \text{ sec}$

Таблиця 4

Результати тестування зразків Pd(II)-Cu(II)/BBM в реакції окиснення CO киснем за умови різної відносної вологості повітря

$C_{SO_2}^n = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ г}$; $t_{ef} = 0,36 \text{ с}$

Table 4

The results of testing samples of Pd(II)-Cu(II)/CFM in the oxidation reaction of CO with oxygen under conditions of different relative humidity

$C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$; $U = 2,1 \text{ sm/sec}$; $m_{ef} = 0,68 \text{ g}$; $t_{ef} = 0,36 \text{ sec}$

Відносна вологість ГПС, %	а, ммоль/г	W·107, моль/(г·с)		$C_{SO_2}^k$ мг/м ³	η ст, %	Qдосл·10 ⁴ , моль CO	n
		W _п	W _{ст}				
30	5,50	2,64	2,57	9	97	15,0	17,9
65	8,36	2,50	2,23	47	84	13,1	15,6
90	75,30	2,50	1,67	111	63	10,3	12,3

C_{CO}^k в стаціонарному режимі з 9 до 111 мг/м³, тобто тільки за умови $j = 30\% C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³). З урахуванням ізотерм адсорбції парів води зразком каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM (рис. 5) визначили величину адсорбції (a , ммоль/г) при заданих значеннях відносної вологості ГПС. Видно, що за умови відносної вологості 30% каталізатор адсорбує 5,5 ммоль/г води та забезпечує високу ступень конверсії моно оксиду карбону. Ці результати корелюють з даними щодо впливу відносної вологості ГПС на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S ($\bar{S}$ – трепел, кліноптилоліт) окиснення СО киснем повітря [3].

3.5. Вплив діоксиду сульфуру на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM окиснення монооксиду карбону

Аналіз профілю кінетичної кривої поглинання SO₂ каталізатором Pd(II)-Cu(II)/BBM (рис. 6) дає наступні висновки: протягом 3,5 годин відбувається повне поглинання SO₂ ($C_{SO_2}^k = 0$); через 4 години $C_{SO_2}^k = ГПК$ (10 мг/м³); напівперетворення SO₂ ($C_{SO_2}^k = 75$ мг/м³) досягається через 8 годин, а через 12 годин $C_{SO_2}^k = C_{SO_2}^n$. Саме проміжки часу 4, 8, 12 були визначені для затруєння каталізатора діоксидом сульфуру. Потім затруєні зразки тестували в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Результати тестування зразків каталізатора представлені на рис. 8 та узагальнені у табл. 5. Із кінетичних досліджень видно, що затруєння каталізатора (рис. 8, криві 2–4) не порушує каталітичний процес – встановлюється стаціонарний режим, але на відміну від контрольного зразка змінюється перебіг реакції на початковому етапі – впродовж приблизно 50 хв вихідна концентрація СО знижується та досягає стаціонарної. Із збільшенням кількості поглиненого діоксиду сульфуру (Q_{SO_2}) ступінь конверсії монооксиду карбону знижується та особливо різко при поглинанні $10,3 \cdot 10^{-4}$ моль SO₂.

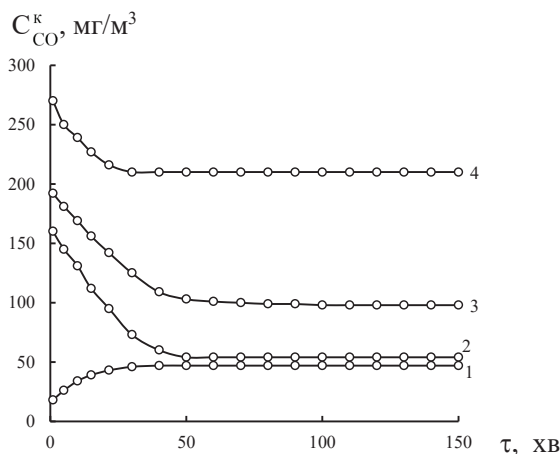


Рис. 8. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні монооксиду вуглецю у присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM, який попередньо поглинув діоксид сульфуру:
 $Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль: 1–0; 2–5,6; 3–9,1; 4–10,3

Fig. 8. Change of C_{CO}^k in time during the oxidation of carbon monoxide in the presence of a catalyst Pd(II)-Cu(II)/BBM, which has previously absorbed sulfur dioxide:
 $Q_{SO_2} \cdot 10^4$, mol: 1–0; 2–5,6; 3–9,1; 4–10,3

Таблиця 5

Вплив кількості адсорбованого SO_2 (Q_{SO_2}) на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\varphi = 65\%$, $m_{\text{ef}} = 0,68 \text{ г}$; $\tau = 0,36 \text{ с}$

Table 5

Influence of the amount adsorbed SO_2 (Q_{SO_2}) on the catalytic activity Pd(II)-Cu(II)/CEF $C_{\text{CO}}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 2,1 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\varphi = 65\%$, $m_{\text{ef}} = 0,68 \text{ г}$

Тривалість затруєння каталізатора, год.	$Q_{\text{експ}}^{\text{н}}$, мг SO_2	$Q_{\text{SO}_2} \cdot 10^4$, моль	$C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$, мг/м ³ (стаціонарний режим)	$\eta_{\text{кр}}$, %
Контрольний зразок	0	0	47	84
4	36,4	5,6	55	82
8	58,2	9,1	98	67
12	65,9	10,3	217	28

Отримані результати, щодо впливу відносної вологості ГПС та кількості адсорбованого каталізатором SO_2 на активність Pd(II)-Cu(II)/BBM каталізатора, свідчать про суттєве зниження ступеня конверсії монооксиду карбону. В зв'язку з цим у разі використання такого каталізатора, наприклад, в засобах захисту органів дихання від CO, слід передбачити попередню стадію поглинання вологи та діоксиду сульфору.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Argyle M.D., Calvin H.B. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review // Catalysts. – 2015. – Vol. 5, N1. – P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – О.: Экология, 2005. – 191 с.
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // Handbook of Research on Water Sciences and Society. IGI Global. – 2022. – P. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
4. Патент України на корисну модель 149638, МПК B01J 23/44, B01J 23/72. Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від монооксиду карбону. / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Еннан А.А., Труба А.С., Кіосе Т.М. – № u202103673; заявл. 25.06.2021, опубл. 24.11.2021. Бюл. № 47.
5. Hall P.G., Gittins P.M., Winn J.M., Robertson J. Sorption of phosphine by activated carbon cloth and the effects of impregnation with silver and copper nitrates and the presence of water // Carbon. – 1985. – Vol. 23, N4. – P. 353–371.
6. Ракитская Т.Л., Литвинская В.В., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д., Попова Н.А. Влияние адсорбционно-структурных характеристик волокнистого материала на активность катализатора окисления фосфина // Журн. Прик. Химии. – 1987. – Т. 60, № 6. – С. 1415–1417.
7. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – О.: Астропринт, 2012. – 208 с.
8. Ling L., Li K., Liu L., Miyamoto S., Korai Y., Kawano S., Mochida I. Removal of SO_2 over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers // Carbon. – 1999. – Vol. 37, N3. – P. 499–504. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00219-X)
9. Martin C., Perrard A., Joly J.P., Gaillard F., Delecroix V. Dynamic adsorption on activated carbons of SO_2 traces in air: I. Adsorption capacities // Carbon. – 2002. – Vol. 40, N12. – P. 2235–2246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00108-2)

10. Davini P. Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product // *Carbon*.– 2003.– Vol. 41, N2.– P. 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00282-8)
11. Li K., Ling L., Lu C., Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers // *Carbon*.– 2001.– Vol. 39, N12.– P. 1803–1808. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00320-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00320-1)
12. Gaur V., Asthana R., Verma N. Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O // *Carbon*.– 2006.– Vol. 44, N1.– P. 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.012>
13. Xu L., Guo J., Jin F., Zeng H. Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃ // *Chemosphere*.– 2006.– Vol. 62, N5.– P. 823–826. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.070>
14. Mochida I., Korai Y., Shirahama M., Kawano S., Hada T., Seo Y., Yasutake A. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers // *Carbon*.– 2000.– Vol. 38, N2.– P. 227–239. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00179-7)
15. Mangun C.L., DeBarr J.A., Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers // *Carbon*.– 2001.– Vol. 39, N11.– P. 1689–1696. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00300-6)
16. Mochida I., Kuroda K., Kawano S., Matsumura Y., Yoshikawa M., Grulke E., Andrews R. Kinetic study of the continuous removal of SO_x using polyacrylonitrile-based activated carbon fibres: 2. Kinetic model // *Fuel*.– 1997.– Vol. 76, N6.– P. 537–541. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00020-3)
17. Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V., Volkova V. Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas // *Colloids and Interfaces*.– 2019.– Vol. 3, N1.– P. 8. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
18. Kurmach M.M., Tsyryn N.N., Eroshenko A.V., Shvets O.V., Chernenko Z.V., Yaremov P.S., Davydovskiy L.S., Bisys S.P., Zhuchenko A.M., Melnichenko G.M., Kolotilov S.V. Influence of the Structure of Hydrophobic Porous Silica Materials of SBA-15 Type and Polymethylsiloxane Derivatives on the Value of Water Intrusion Pressure // *Theoretical and Experimental Chemistry*.– 2021.– Vol. 57, N2.– P. 134–140. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09682-6>
19. Климук А.И., Обвинцева Л.А., Кучаев В.Л., Шенелев А.Д., Садовская Н.В., Томашипольский Ю.Я., Козлова Н.В., Аветисов А.К. Взаимодействие озона с микроволоконистыми материалами // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*.– 2008.– Т. 52, № 5.– С. 102–111.
20. Martin-Gullon I., Andrews R., Jagtoyen M., Derbyshire F. PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method // *Fuel*.– 2001.– Vol. 80, N7.– P. 969–977. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00186-1)
21. Симонова С.А., Щукарев А.В., Лысенко А.А., Гребенников С.Ф., Асташкина О.В. Адсорбция хлоро-комплексов палладия, платины и золота углеродными волокнами различной структуры // *Химические волокна*.– 2008.– № 4.– С. 1–7.
22. Радкевич В.З., Сенько Т.Л., Хаминец С.Г., Вильсон К., Егизаров Ю.Г. Каталитические системы на основе углеродных носителей для низкотемпературного окисления СО // *Кинетика и катализ*.– 2008.– Т. 49, № 4.– С. 570–576.
23. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Vol. 86, N10. –London, 1982. –P. 957. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
24. Туров В.В., Гунько В.М., Петін А.Ю., Горбик П.П., Борисенко М.В., Барвінченко В.М., Тарасенко Ю.О. Спільна адсорбція водню та води в наноструктурованих матеріалах за даними ¹H ЯМР-спектроскопії // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*.– 2010.– Т. 8, № 1.– С. 153–175. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/72474>
25. Гузенко Н.В., Лодевик П., Ласло К., Томмас М. Особливості адсорбції парів води на мікро- і мезопористих активованих вугіллях // *Хімія, фізика та технологія поверхні*.– 2019.– Т. 10, № 1.– С. 22–37. <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.022>

Стаття надійшла до редакції 03.08.2022

T. O. Kiose^{1,2}, A. S. Truba¹, T. L. Rakitskaya^{1,2}, A. A.-A. Ennan²,
O. S. Rakitskiy²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, Ukraine, 65082,
E-mail: kiose@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute for the Protection of the Environment and Human of MES of
Ukraine and NAS of Ukraine, st. Preobrazhenskaya 3, Odessa, 65082, Ukraine

EFFECT OF CERTAIN CATALYTIC POISONS ON THE ACTIVITY OF CUPRUM-PALADIUM COMPLEXES APPLIED ON CARBON MATERIAL IN THE REACTION IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION BY AIR OXYGEN

Oxide and metal complex catalysts for low-temperature gas-phase oxidation of carbon monoxide by air oxygen lose their activity under the action of chemical poisons such as SO₂, H₂S, PH₃, H₂O. We have developed a highly efficient Wacker-type catalyst in which the carrier is a carbon fiber material (CFM), the precursor of which was cellulose hydrate. For such a catalyst, there are no studies on the effect of catalytic poisons, namely SO₂ and H₂O, on its activity in the reaction of low-temperature oxidation of CO with oxygen. The morphology, elemental composition and adsorption properties of carbon fiber material and carbon monoxide oxidation catalyst are investigated. Pd(II)-Cu(II)/CFM relative to water vapor and sulfur dioxide, as well as their effect on the protective properties of the catalyst. SEM studies (scanning electron microscope) confirmed the morphology typical of CFM and found very small agglomerates in the case of the catalyst, which are formed by paratacamite Cu₂(OH)₃Cl crystallites caused by oxidation of the carbon surface by palladium (II). When applying the catalyst components, the fibers do not lose their shape, but the surface of the fibers is unevenly covered with impurities. Palladium (II) is reduced by a carbon surface by about 10%, agglomerates [Pd]_n are not observed, while fiber erosion increases and very small agglomerates are formed on the surface, which are formed by Cu₂(OH)₃Cl phase crystallites. Carbon material is generally characterized by a high content of carbon and oxygen, but their distribution is heterogeneous. In the analysis of adsorption isotherms, which are classified as type IV, it was found that CFM and the catalyst based on it belong to the microporous samples. It is proved that only at the relative humidity of the gas-air mixture, which is equal to 30% C < MPC_{SO₂} (20 mg/m³). Catalyst poisoning does not disrupt the catalytic process, but with increasing amount of absorbed sulfur dioxide (Q_{SO₂}) the degree of conversion of carbon monoxide decreases and especially sharply at the absorption of 10.3·10⁻⁴ mol SO₂. Thus, the results obtained on the effect of relative humidity and the amount of adsorbed by the catalyst SO₂ on the activity of Pd(II)-Cu(II)/CFM catalyst, indicate a significant reduction in the degree of conversion of carbon monoxide. Therefore, in the case of applying of such a catalyst, for example in respiratory protection against CO, a preliminary stage of absorption of moisture and sulfur dioxide should be provided.

Keywords: carbon monoxide, sulfur dioxide, water vapor, catalytic poisons, carbon materials, oxidation

REFERENCES

1. Argyle M.D., Calvin H.B. *Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review*. Catalysts, 2015, vol. 5, no 1, pp. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monooksida ugleroda*. Ekologiya, Odessa, 2005, 191 p. (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment*. Handbook of Research on Water Sciences and Society. IGI Global, 2022, pp. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
4. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Ennan A.A., Truba A.S., Kiose T.M. *Sposib otrymannja katalizatora dlja ochystky povित्रja vid monooksydu karbonu*. Patent UA, no 149638, publ. 24.11.2021. (in Ukrainian)

5. Hall P.G., Gittins P.M., Winn J.M., Robertson J. *Sorption of phosphine by activated carbon cloth and the effects of impregnation with silver and copper nitrates and the presence of water*. Carbon, 1985, vol. 23, no 4, pp. 353–371.
6. Rakitskaya T.L., Litvinskaya V.V., Abramova N.N., Red'ko T.D., Popova N.A. *Vlijanie adsorbcionno-strukturnykh harakteristik voloknistogo materiala na aktivnost' katalizatora okislenija fosfina*. Zhurn. Prik. Himii, 1987, vol. 60, no 6, pp. 1415–1417. (in Russian)
7. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. *Fosfin. Fiziko-himicheskie svoystva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya*. Astroprint, Odessa, 2012, 208 p. (in Russian)
8. Ling L., Li K., Liu L., Miyamoto S., Korai Y., Kawano S., Mochida I. *Removal of SO₂ over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers*. Carbon, 1999, vol. 37, no 3, pp. 499–504. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00219-X)
9. Martin C., Perrard A., Joly J.P., Gaillard F., Delecroix V. *Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air: 1. Adsorption capacities*. Carbon, 2002, vol. 40, no 12, pp. 2235–2246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00108-2)
10. Davini P. *Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product*. Carbon, 2003, vol. 41, no 2, pp. 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00282-8)
11. Li K., Ling L., Lu C., Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I. *Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers*. Carbon, 2001, vol. 39, no 12, pp. 1803–1808. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00320-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00320-1)
12. Gaur V., Asthana R., Verma N. *Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O*. Carbon, 2006, vol. 44, no 1, pp. 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.012>
13. Xu L., Guo J., Jin F., Zeng H. *Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃*. Chemosphere, 2006, vol. 62, no 5, pp. 823–826. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.070>
14. Mochida I., Korai Y., Shirahama M., Kawano S., Hada T., Seo Y., Yasutake A. *Removal of SO₂ and NO_x over activated carbon fibers*. Carbon, 2000, vol. 38, no 2, pp. 227–239. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00179-7)
15. Mangun C.L., DeBarr J.A., Economy J. *Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers*. Carbon, 2001, vol. 39, no 11, pp. 1689–1696. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00300-6)
16. Mochida I., Kuroda K., Kawano S., Matsumura Y., Yoshikawa M., Grulke E., Andrews R. *Kinetic study of the continuous removal of SO₂ using polyacrylonitrile-based activated carbon fibres: 2. Kinetic model*. Fuel, 1997, vol. 76, no 6, pp. 537–541. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00020-3)
17. Rakitskaya T., Kiose T., Golubchik K., Baumer V., Volkova V. *Effect of both the phase composition and modification methods on structural-adsorption parameters of dispersed silicas*. Colloids and Interfaces, 2019, vol. 3, no 1, p. 8. <https://doi.org/10.3390/colloids3010001>
18. Kurmach M.M., Tsyryn N.N., Eroshenko A.V., Shvets O.V., Chernenko Z.V., Yaremov P.S., Davydovskiy L.S., Bisyk S.P., Zhuchenko A.M., Melnichenko G.M., Kolotilov S.V. *Influence of the Structure of Hydrophobic Porous Silica Materials of SBA-15 Type and Polymethylsiloxane Derivatives on the Value of Water Intrusion Pressure*. Theoretical and Experimental Chemistry, 2021, vol. 57, no 2, pp. 134–140. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09682-6>
19. Klimuk A.I., Obvinceva L.A., Kuchaev V.L., Shepelev A.D., Sadovskaja N.V., Tomashnol'skij J.J., Kozlova N.V., Avetisov A.K. *Vzaimodejstvie ozona s mikrovoloknistymi materialami*. Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva, 2008, vol. 52, no 5, pp. 102–111. (in Russian)
20. Martin-Gullon I., Andrews R., Jagtoyen M., Derbyshire F. *PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method*. Fuel, 2001, vol. 80, pp. 969–977. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00186-1)
21. Simonova S.A., Shhukarev A.V., Lysenko A.A., Grebennikov S.F., Astashkina O.V. *Adsorbciya hlorokompleksov palladija, platiny i zolota uglerodnymi voloknami razlichnoj struktury*. Himicheskie volokna, 2008, no 4, pp. 1–7. (in Russian)
22. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Haminec S.G., Vil'son K., Egiazarov Ju.G. *Kataliticheskie sistemy na osnove uglerodnih nositelej dlja nizkotemperaturnogo okislenija CO*. Kinetika i kataliz, 2008, vol. 49, no 4, pp. 570–576. (in Russian)
23. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Acad. Press, London, 1982, vol. 86, no 10, 957 p. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
24. Turov V.V., Gun'ko V.M., Pjetin A. Ju., Gorbyk P.P., Borysenko M.V., Barvinchenko V.M., Tarasenko Ju.O. *Spil'na adsorbciya vodnju ta vody v nanostrukturovanyh materialah za danyymy 'H JaMR-spektroskopii'*. Nanosystemy, nanomaterialy, nanotehnologii, 2010, vol. 8, no 1, pp. 153–175. (in Ukrainian) <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/72474>
25. Guzenko N.V., Lodevyk P., Laslo K., Tommas M. *Osoblyvosti adsorbciij pariv vody na mikro- i mezoporystyh aktyvovanyh vugilljah*. Himija, fizyka ta tehnologija poverhni, 2019, vol. 10, no 1, pp. 22–37. (in Ukrainian) <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.022>

УДК 544.6/621.039.542.4

В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрьомін, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак, А. В. БабенкоФізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net**СПЕКТРИ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ
СИСТЕМИ $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$**

Методом спектроскопії дифузного відбиття встановлено характер взаємодії у системах $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ та $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Виявлено вплив складу й попередньої твердофазної термообробки на характер взаємодії системи з розплавом NaCl-KCl . Показано зростання вмісту Eu(II) та зменшення вмісту Eu(III) завдяки реакціям окиснення-відновлення між компонентами систем як на стадії твердофазної реакції, так і при взаємодії з сольовим розплавом. Домінуюча роль йонів Eu^{2+} у сольовому плаві проявляється особливо чітко на спектрах дифузного відбиття наявністю інтенсивних смуг поглинання та від'ємного поглинання в УФ діапазоні. Незначний вміст йонів Eu^{3+} підтверджено методом спектроскопії дифузного відбиття у нерозчинному осаді сольового плаву за характерною смугою у діапазоні 1900–2200 нм. Обговорюється механізм окисно – відновних та обмінних реакцій між компонентами фторидної системи й хлоридним розплавом.

Ключові слова: спектроскопія дифузного відбиття, фториди Європію та Церію, окиснення-відновлення, сольові розчини-розплави

ВСТУП

Сольові розчини-розплави широко застосовують як середовища для проведення хімічних реакцій, синтезу матеріалів, включно нанодисперсні матеріали і т.ін. [1–3]. Система NaCl-KCl у цьому плані є однією з найбільш використовуваних сольових систем завдяки доступності її компонентів, низькій гігроскопічності та незначній здатності до гідролізу, а отже, низькому вмісту оксигенвмісних домішок у ній. Саме через це кількість публікацій, що стосуються досліджень сольових систем, пов'язані саме зі згаданою сольовою системою. Характерним для систем на основі NaCl-KCl є поєднання високої здатності до обмінних реакцій, властивої для NaCl , зі здатністю до комплексоутворення, характерною для KCl . Це має призводити до певної розчинності різних сполук (оксиди, фториди, карбонати, халькогеніди металів тощо) у розплавах еквімолярної системи зазначеного вище складу [4–7]. Нещодавно опубліковано роботи, що стосуються розчинності у сольовому розплаві фторидів лантанідів усього лантанідного ряду [8,9]. Важливим методом їх дослідження виявилася спектроскопія дифузного відбиття [9]. Очевидно, попередня термообробка систем у твердофазному стані певним чином впливає на здатність до обмінних реакцій із розплавом NaCl-KCl . Певну роль у зазначених процесах відіграють й умови термообробки, а також співвідношення компонентів.

Церій та Європій відносяться до лантанідів змінної валентності, оскільки, крім звичного ступеня окиснення +3, вони у своїх сполуках, зокрема, фторидах за певних умов виявляють також ступені окиснення +4 та +2, відповідно. Прояв того чи іншого ступеня окиснення залежить від аніонного оточення, й у випадку йонів F^- утворюються сполуки CeF_4 та EuF_2 [10]. Раніше методами РФА та спектроско-

пії дифузного відбиття нами виявлено окисно-відновну взаємодію у системі $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ з утворенням складних фаз на основі EuF_2 [11]. Показано, що здатність до такої взаємодії суттєво зростає при підвищенні температури, що свідчить про ендотермічний характер процесів та нестабільність фаз. З плином часу відбувається їх деградація, зумовлена, переважно, їх взаємодією з вологою й киснем повітря [12]. З іншого боку, при дослідженні розчинності й кристалізації індивідуальних фторидів лантанідів, зокрема, CeF_3 та EuF_3 у сольовому розплаві NaCl-KCl виявлено факт часткового відновлення EuF_3 з утворенням сполук Eu(II) за умов інертного середовища (He) [8,9]. Підтвердженням цього слугують спектральні властивості застиглих плавів, а саме, інтенсивна синя люмінесценція завдяки 5d-4f електронним переходам у йонах Eu^{2+} . Аналогічне явище має місце при розчиненні у сольовому розплаві безпосередньо сполук Eu(II) , наприклад EuF_2 або EuS(Se) [4,6]. Проведені нещодавно дослідження поведінки застиглих розчинів-розплавів складнофторидних систем еквімолярного складу, зокрема, $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ [13] або $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3$ [14] у розплаві NaCl-KCl виявили певні особливості їхніх спектроскопічних властивостей, зокрема, більш виразний перебіг взаємодії систем, оброблених за високих температур у інертному середовищі, із хлоридним розплавом.

Проте, у попередніх роботах не з'ясовано вплив умов синтезу та складу системи на характер окисно-відновних процесів й, як результат, спектроскопічні властивості застиглих сольових розчинів-розплавів. Метою даного дослідження якраз і є виявлення такого роду особливостей у системі $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$.

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Проведено синтез зразків системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ із молярним співвідношенням 1:1 та 1:2 між CeF_3 та EuF_3 й масовим співвідношенням 1:9 між системами та сольовою системою твердофазовим способом. Для цього ретельно подрібнені порошки заздалегідь синтезованих фторидів у певному молярному співвідношенні змішували, пресували у таблетки і вміщували у пробірки з кварцового скла, які евакуювали, в свою чергу, вміщували у реактори, які заповнювали гелієм і герметизували. Вихідними препаратами слугували оксиди лантанідів високої чистоти. Церій (III) фторид (CeF_3) одержували з Церій діоксиду (CeO_2) марки ЦеО-Д (ОСТ 48–195–81) шляхом обробки фторидом амонію із додаванням H_2O_2 як відновника з наступним переплавленням у графітовому тиглі. Європій (III) фторид (EuF_3) одержано шляхом обробки оксиду Європію (III) марки ЕиО-Ж (ОСТ 48–199–81) концентрованою H_2F_2 кваліфікації х. ч. з наступним осушенням у вакуумі й високотемпературним прожарюванням у інертному середовищі (He).

Зразки системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ прожарювали в інертному середовищі при 1100 °C протягом 4 год. у вертикальній печі, після чого виймали й охолоджували на повітрі. У раніше [11] проведеному експериментальному дослідженні методом РФА встановлено, що при високотемпературному (до 1100 °C) прожарюванні у інертному середовищі (He) або вакуумі відбуваються суттєві фазові зміни у зразку системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$, а саме: вміст $\alpha\text{-EuF}_3$, як і CeF_3 суттєво зменшується майже до нуля, натомість виникають фази $\beta\text{-EuF}_3$ (гексагональна сингонія) та EuF_{2+x} (кубічна сингонія). Скоріш за усе, саме на базі фаз гексагональної сингонії (CeF_3 та $\beta\text{-EuF}_3$) й має утворюватися складний фторид EuCeF_6 (за аналогією з [10]. Після охолод-

ження зразки системи розтирали й змішували з плавом сольової системи NaCl-KCl еквімолярного складу у масовому співвідношенні спек або суміш: хлорид як 1:9. Суміші знову вмішували в пробірки з кварцового скла висотою 10 і діаметром близько 1 см, які, у свою чергу, вмішували у реактор з кварцового скла, евакуювали і заповнювали інертним газом (He) й далі – у вертикальну (шахтну) піч.

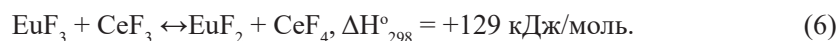
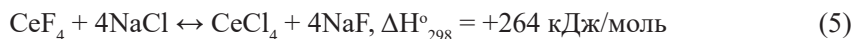
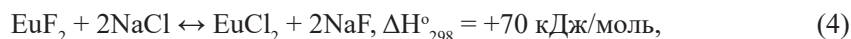
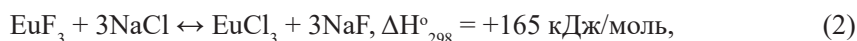
Термообробку зразків у сольовому розплаві проводили за температури 700 °C (тобто на 30 °C вище за температуру плавлення NaCl-KCl), за якої сольова частина перебуває у розплавленому стані й насичується фторидом металу протягом 2-х год. Потім піч вимикали, а після повного охолодження пробірки витягували з неї. У застиглих плавах у більшості випадків чітко видно межу поділу між донною частиною (нижня частина плаву, нерозчинний залишок) і верхньою частиною (верхня частина плаву, застиглий розчин – розплав) через значну різницю у густині речовин. У випадку зразка $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (2:1)-NaCl-KCl було взято також проміжну (середню) частину плаву на дослідження. Зразки сольових застиглих плавів є безбарвними із помітною (блакитною) люмінесценцією при прямому сонячному опроміненні.

Спектри дифузного відбиття (ДВ) розтертих спеків та плавів вимірювали за допомогою спектрофотометра Lambda-9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200–2500 нм як залежності:

$$F(R) = f(\lambda) = (1-R) \alpha / 2R = k / s, \quad (1)$$

де $F(R)$ – функція Кубелки – Мунка, R – відносне відбиття, k , s – коефіцієнти поглинання й розсіювання, відповідно. Оцінку вмісту розчинної речовини проводили за методикою, що базується на термодинамічному розрахунку реакцій подвійного йонного обміну між фторидом лантаніду та сольовим розплавом за однією зі схем (2)-(5), наведених нижче. Попередня оцінка ΔH_{298}° зазначених реакцій свідчить про їх ендотермічний характер ($\Delta H_{298}^\circ > 0$).

Розгляд схем (4) і (5) впливає з первинної взаємодії реакцій окиснення – відновлення (6) між EuF_3 та CeF_3 [11]. Реакцією, що сприяє такій взаємодії, є комплексоутворення між EuF_2 та CeF_4 (7). Приблизна термодинамічна оцінка зазначеної вище реакції вказує на значення $\Delta H_{298}^\circ \approx -50$ кДж/моль, що зменшує значення ΔH_{298}° реакції (6) лише до +79 кДж/моль.



Реакцією, що сприяє такій взаємодії CeF_3 та EuF_2 , є така:



РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз одержаних у роботі спектрів дифузного відбиття досліджуваної системи підтверджує в цілому передбачений характер взаємодії між усіма її компонентами. Спочатку розглянемо, як змінюються спектри ДВ залежно від умов експерименту в УФ діапазоні спектру. Як відомо [10], EuF_3 не містить будь-яких смуг поглинання у зазначеному діапазоні, а CeF_3 містить смуги незначної інтенсивності з максимумом при довжині хвилі ~ 350 нм завдяки $5d\text{-}4f$ електронним переходам у йоні Ce^{3+} . При довжинах хвиль нижче за 300 нм у спектрі з'являється характерна смуга з від'ємним поглинанням, очевидно, зумовленим люмінесценцією Ce^{3+} в УФ діапазоні. Саме такий вигляд має спектр ДВ механічної суміші $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (рис. 1а, крива 1; табл. 1) в УФ діапазоні спектру.

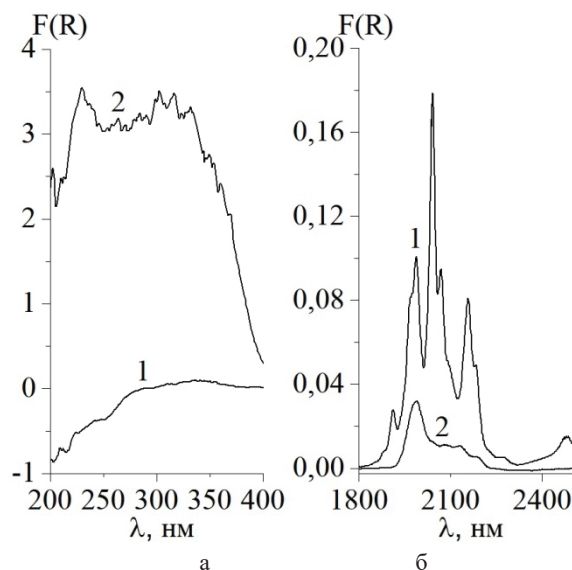


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1) в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – механічна суміш, 2 – спечений при 800 °С зразок

Fig. 1. Diffuse reflection spectra of the $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ system (1: 1) in the UV (a) and IR (b) spectral ranges: 1 – mechanical mixture, 2 – sample sintered at 800 °C

У той же час, при термообробці EuF_3 у сольовому розплаві вигляд спектру ДВ в УФ діапазоні кардинально змінюється, а саме, з'являються глибокі ($F(R) \sim 3,0$) смуги від'ємного поглинання, зумовлені вельми інтенсивною $5d\text{-}4f$ люмінесценцією Eu(II) (табл. 1).

При цьому глибина смуг від'ємного поглинання верхньої частини плаву є значно більшою порівняно з такою для нижньої (нерозчинний осад) частини. Отже, зміни складу у розчині-розплаві є суттєвішими, ніж для нерозчинного осаду, які до того ж зумовлені просочуванням нижньої частини сольовим розчином-розплавом.

Таблиця 1

Положення й інтенсивність піків смуги поглинання зразків системи
 $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ в УФ діапазоні спектру

Table 1

The position and intensity of the peaks of the absorption band samples of the $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ system in the UV range of spectrum

№ з/п	Склад зразку	λ , нм / F(R), в.о.
1.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, механічна суміш)	250/-0,37 345/0,09
2.	$\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ верхня частина плаву*	245/-2,48 345/-3,12
	$\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ нижня частина плаву *	260/-1,12 345/-1,08
3.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, механічна суміш)- NaCl-KCl верхня частина плаву	219/0,14 232/0,12 245/0,08
	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, механічна суміш)- NaCl-KCl нижня частина плаву	220/0,17 226/0,14 245/0,09
4.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, спек, 800 °C)	230/3,52 270/3,20 290/3,24 310/3,48 320/3,47 335/3,32
5.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, спек, 1100 °C)**	230/3,40 320/0,82 360/1,32
6.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, спек, 1100 °C)- NaCl-KCl , верхня частина плаву**	260/-5,07 340/-4,56 270/-3,72 340/-2,88
	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, спек, 1100 °C)- NaCl-KCl , нижня частина плаву**	225/3,36 315/3,9 350/4,98 370/4,56
7.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, механічна суміш)- NaCl-KCl , верхня частина плаву	240/-0,93 270/-0,45 340/-2,67
	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, механічна суміш)- NaCl-KCl , середня частина плаву	240/-1,2 260/-0,57 275/-0,63 340/-3,00
	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, механічна суміш)- NaCl-KCl , нижня частина плаву	240/-0,60 260/-0,24 340/-1,92 350/-1,8
8.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, спек, 1100 °C)	219/0,31 318/0,39 375/0,37 385/0,45
9.	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, спек, 1100 °C)- NaCl-KCl , середня частина плаву	220/0,41 319/0,64 363/0,42 384/0,43
	$\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, спек, 1100 °C)- NaCl-KCl , нижня частина плаву	219/0,40 279/-0,19 320/0 390/0,61
Примітка: * – за даними [8], ** – [13]		

Суттєві зміни у спектрі ДВ в УФ діапазоні мають місце при обробці механічної суміші CeF_3-EuF_3 у сольовому розплаві $NaCl-KCl$ (рис. 2, табл. 1).

Спектр ДВ набуває дещо дивного вигляду: поряд з незначним «провалляем» поблизу 350 нм, в області значень 220–270 нм з'являється смуга, що складається з 3-х піків поглинання, причому, їхня інтенсивність є доволі близькою для верхньої й нижньої частин плаву (дещо вища для останньої).

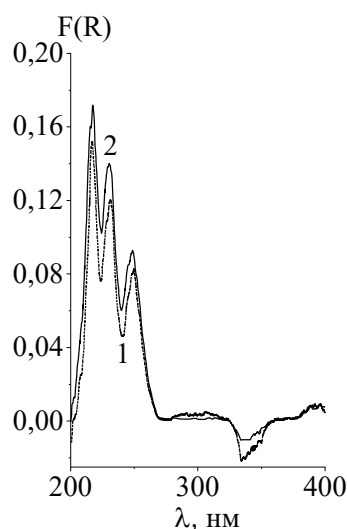
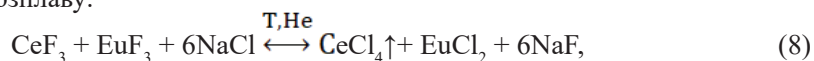


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття системи CeF_3-EuF_3 (1:1, механічна суміш)- $NaCl-KCl$ в УФ діапазоні спектру: 1 – верхня частина, 2 – нижня частина плаву

Fig. 2. Diffuse reflection spectra of the CeF_3-EuF_3 system (1: 1, mechanical mixture) - $NaCl-KCl$ in the UV range of the spectrum: 1 – upper part, 2 – lower part of the melt

Це має свідчити на користь подібності обох частин – розчину-розплаву та нерозчинного осаду. Звідси випливає, що осаду взагалі не виникає, тобто застиглий плав є майже гомогенним. Поясненням цього феномена можуть бути особливості перебігу реакції суміші CeF_3-EuF_3 з розплавом $NaCl-KCl$, яка відбувається за наступною можливою схемою, за якою сполуки Церію значною мірою видаляються зі сольового розплаву:



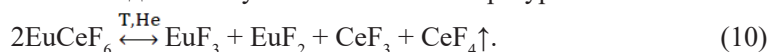
При застиганні розплаву йде зворотна реакція за схемою:



Через достатньо високу розчинність EuF_2 у сольовому розплаві [4], він має випадати в осад лише при цілковитій кристалізації сольового розплаву. Оскільки вміст EuF_2 у розчині-розплаві (верхня частина плаву) й у нижній частині є прак-

тично однаковими, їхні спектри ДВ в УФ та й у інших діапазонах спектру мають бути дуже схожими один до одного, що й спостерігається насправді.

Спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні прожарених зразків (спеків) системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (температури прожарювання 800 та 1100 °С) є досить схожими один до одного (рис. 1, крива 2). Вони являють собою широкі смуги з максимумами біля 230 та 310–340 нм. Їхній вигляд свідчить про наявність у зразках різновалентних станів Ce(III, IV) та Eu(II, III) , завдяки чому реалізується перенесення зарядів між зазначеними станами. Слід зазначити, що інтенсивність смуг у «низькотемпературного» зразка є дещо вищою порівняно з «високотемпературним» зразком; цей факт є непрямим свідченням більшої різноманітності валентних станів, тобто, наявності Ce(IV) та Eu(II) у першому з випадків. Це можна пояснити частковим розкладанням утвореної складної сполуки за високої температури за схемою:



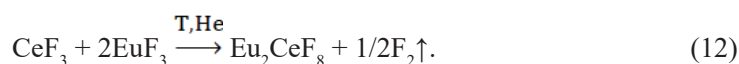
Витримування «високотемпературного» спеченого зразка у розплаві NaCl-KCl призводить до кардинальної зміни спектрів ДВ в УФ діапазоні спектру, який набуває характеру, притаманного такому для розглянутої вище системи $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ [8]. Дійсно, на ньому виникають дві широкі смуги, «занурені» в область від'ємних значень $F(R)$ з максимумами при довжинах хвиль 250 та 350 нм, причому співвідношення їхніх «глибин» є зворотним відносно такого для згаданої вище системи. «Глибина» піків, очевидно викликаних проявом люмінесценції в УФ діапазоні, для застиглого розчину-розплаву є суттєво вищою як порівняно з такою для нерозчинного осаду (нижня частина плаву), так і відносно спектрів ДВ системи $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Це свідчить про дещо більший вміст йонів Eu^{2+} у плаві системи ($\text{CeF}_3\text{-EuF}_3, 1:1$)- NaCl-KCl порівняно з попередньою системою. Наявність нерозчинного залишку, поряд із застиглим розчином-розплавом, на відміну від плаву без попереднього спікання системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (механічна суміш), у даному разі свідчить про неповний перебіг реакції розчинення спеку у сольовому розплаві:



Цей факт підтверджує суттєву термічну міцність складної сполуки за відносно невеликої температури розплаву.

При зміні співвідношення між компонентами системи до $\text{CeF}_3\text{:EuF}_3=1:2$ після прожарювання суттєво змінюється характер спектру ДВ в УФ діапазоні (рис. 3а, табл. 1); хоча він зберігається у вигляді широкої смуги з виразним максимумом при 220 нм та серією піків у діапазоні 260–380 нм (максимуми $F(R)$ біля 5,0), співвідношення між ними суттєво відрізняється від таких для спечених зразків зі співвідношенням 1:1.

Помітно вищі значення $F(R)$ у даному зразку можуть свідчити про підвищений вміст у ньому Eu(II) та Ce(IV) . Можливою схемою взаємодії між компонентами при спіканні може бути наступна:



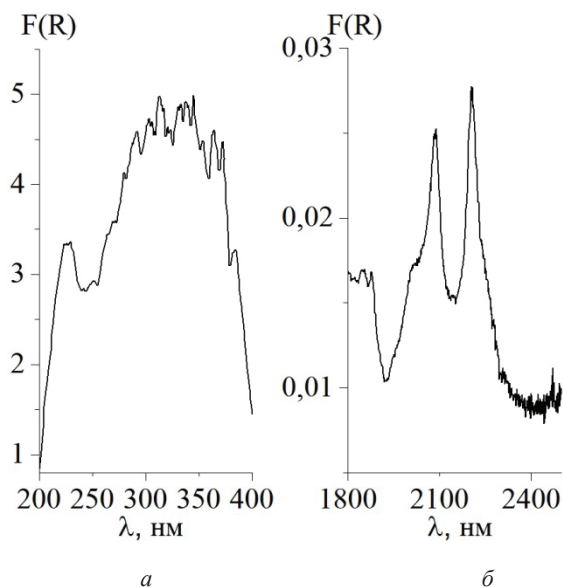


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття зразка системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, спечений при 1100 °C) в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру

Fig. 3. Diffuse reflection spectra of a sample of the $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ system (1: 2, sintered at 1100 °C) in UV (a) and IR (b) spectral ranges

Спектри ДВ плавів системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3(1:2)\text{-NaCl-KCl}$ без попереднього високотемпературного прожарювання мають вигляд, суттєво відмінний від такого при співвідношенні 1:1. Вони містять виразні «від'ємні» смуги, що може свідчити про можливість прояву високоінтенсивної люмінесценції саме в УФ діапазоні спектру.

Характер спектрів ДВ системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3(1:2, \text{спек}, 1100\text{ °C})\text{-NaCl-KCl}$ суттєво змінюється після її термообробки у сольовому розплаві. Вони мають вигляд, мало схожий на такі для системи зі співвідношенням 1:1. На них виразно проступають два піки в області 220 та 385 нм, що, скоріш за усе, відповідають 5d-4f електронним переходам у Eu(II) . Дуже виразною є також смуга поглинання з максимумом при 320 нм – для верхньої й середньої частин, що, можливо, відповідає 5d-4f електронним переходам у Ce(III) ; натомість у спектрі ДВ в УФ діапазоні нижньої частин плаву наявний виразний мінімум у від'ємній області значень $F(R)$, що, скоріш за усе, зумовлено люмінесценцією йонів Ce^{3+} , вміст яких у нерозчинному осаді є превалюючим. Отже, схему процесів розчинення спеку системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ зі співвідношенням компонентів 1:2 можна записати наступним чином:



Водночас про перебіг реакцій у системі $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ можна судити за характером зміни спектрів ДВ у близькому ІЧ діапазону спектру, у якому проявляється поглинання Eu(III) завдяки 4f-4f електронним переходам. Положення та інтенсивність піків у смузі поглинання Eu(III) представлено в табл. 2, а форму

самих смуг – на рис. 1–5; піки з максимальною інтенсивністю у табл. 2 подано напівжирним шрифтом.

Як випливає з рис. 2б, смуга 4f-4f поглинання Eu(III) у механічній суміші CeF₃-EuF₃ 1:1 за співвідношенням піків цілком відповідає такому для чистого EuF₃, у тому числі за положенням найвищого за інтенсивністю піка при 2040 нм.

Таблиця 2

Положення та інтенсивність піків смуги поглинання зразків системи
CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl в ІЧ діапазоні спектру

Table 2

The position and intensity of the peaks of the absorption band samples of the
CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl system in the IR range of a spectrum

№ з/п	Склад зразку	λ, нм / F(R)
1.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, механічна суміш)	1910/0,026 1990/0,10 2040/0,18 2075/0,095 2160/0,08
2.	EuF ₃ -NaCl-KCl, нижня частина плаву*	1910/0,016 1990/0,05 2050/0,082 2080/0,05 2100/0,028**
3.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, механічна суміш)-NaCl-KCl	Смуга в ІЧ діапазоні спектру відсутня
4.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 800 °C)	2000/0,032 2090/0,011 2130/0,010 2190/0,005
5.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 1100 °C)**	2000/0,060 2190/0,038 2200/0,033
6.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:1, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, нижня частина плаву**	1880/0,006 1995/0,025 2140/0,010 2200/0,007
7.	а) CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, верхня частина плаву	1870/0,0002 1950/0,003 1990/0,003
	б) CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, середня частина плаву	1850/0,0002 1870/0,0002 1960/0,007 2140/0,001
	в) CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, механічна суміш)-NaCl-KCl, нижня частина плаву	1990/0,026 2140/0,008
8.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)	1850/0,017 1880/0,017 2030/0,018 2090/0,025 2200/0,028
9.	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, середня частина плаву	1850/0,006 1890/0,006 1980/0,006 2090/0,005 2220/0,009
	CeF ₃ -EuF ₃ (1:2, спек, 1100 °C)-NaCl-KCl, нижня частина плаву	1890/0,004 1980/0,006 2100/0,011 2210/0,012
Примітка: * – за даними [8], ** – [13]. Напівжирним шрифтом позначено піки найвищої інтенсивності		

У той же час, його інтенсивність є суттєво нижчою, ніж мала би бути, виходячи зі співвідношення між компонентами суміші (1:1). Можливою причиною є про-світлювальна дія частинок CeF₃, що не поглинає, сорбованих на поверхні часток EuF₃.

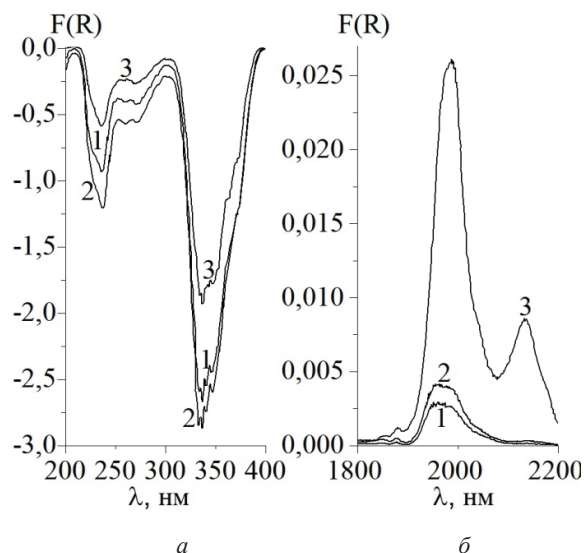


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття плаву системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, механічна суміш)- NaCl-KCl в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – верхня частина плаву, 2 – середня частина плаву, 3 – нижня частина плаву.

Fig. 4. Diffuse reflection spectra of the $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1: 2, mechanical mixture)- NaCl-KCl system in the UV (a) and IR (b) spectral ranges: 1 – upper part, 2 – middle part, 3 – lower part of the melt.

Аналогічний характер має спектр ДВ нижньої частини плаву $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ [8] з тією різницею, що інтенсивність піків характерної для Eu(III) смуги поглинання є суттєво (~ 2 рази) нижчою, що є зрозумілим через наявність значної кількості сольової фази. Натомість спектр ДВ верхньої частини сольового плаву зовсім не містить смуг поглинання в ІЧ діапазоні спектру (табл. 2). Те ж має місце для обох частин плаву $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (механічна суміш 1:1)- NaCl-KCl , що свідчить також про гомогенність системи.

Зовсім інша картина спостерігається у випадку спеків системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1), що пройшли прожарювання при 800 (рис. 2б) та 1100 °C [13]. У спектрі ДВ першого зі зразків смуга поглинання Eu(III) має значно нижчу інтенсивність, меншу кількість піків, а найвищу інтенсивність має пік при довжині хвилі 2000 нм.

У той же час, спектр ДВ спеку (1100 °C) містить ще меншу кількість піків при суттєво вищій їх інтенсивності, при тому, що положення найбільш інтенсивного піка не змінюється. Форма смуги та співвідношення інтенсивностей піків в ній, можливо, свідчать про зміну кристалічної структури сполук Eu(III) при високо-температурній обробці, скоріш за все, з ромбічної на гексагональну (для EuF_3). Спектри ДВ системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, спек) в ІЧ діапазоні після обробки у розплаві NaCl-KCl не змінюються принципово, спостерігається лише значне зменшення (у 2–3 рази) їхньої інтенсивності (це стосується тільки нижньої частини плаву, оскільки у спектрах ДВ верхньої частини плаву смуг поглинання Eu(III) взагалі не

виявлено). Очевидно, причиною є розведення сольовим розплавом, а також часткове відновлення Eu(III) до Eu(II) . Через високу температуру обробки у сольовому розплаві залишки EuF_3 , очевидно зберігають притаманну спеків гексагональну модифікацію.

Вище було зазначено, що співвідношення між CeF_3 та EuF_3 суттєво позначається на характері спектрів ДВ в ІЧ діапазоні. Інтенсивність смуг у спектрах ДВ системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, механічна суміш)- NaCl-KCl є суттєво нижчою, ніж у аналогічній системі зі співвідношенням компонентів 1:1, хоча їх положення не зазначає суттєвих змін (рис. 4б, табл. 2). Іще помітнішим є ефект обробки у сольовому розплаві спеченого зразка цього ж складу (рис. 5б, табл. 2) на інтенсивності смуг ДВ. Очевидно, якщо судити з інтенсивності смуг поглинання, вміст Eu(II) й, можливо, Ce(IV) помітно зростає (а, значить, вміст Eu(III) й, можливо, Ce(III) натомість знижується) при зміні співвідношення $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ від 1:1 до 1:2 й при обробці у сольовому розплаві. Це може бути пояснено як більшою стабільністю другої з систем, так і характером структурних змін у системах при підвищенні температури та наступному охолодженні.

Дійсно, в ІЧ діапазоні на спектрі ДВ чітко проявляється смуга поглинання завдяки $4f\text{-}4f$ електронним переходам у сполуках Eu(III) , що містить 2 чітко розділені піки при 2100 та 2200 нм (рис. 5б, табл. 2).

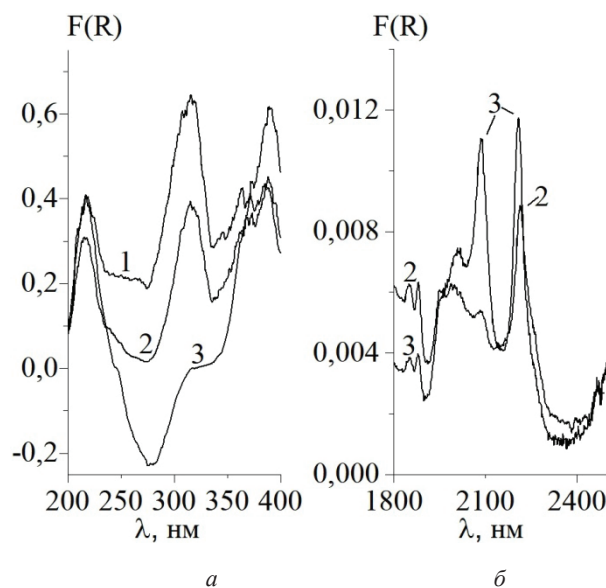


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття плаву системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, спечений при 1100 °C)- NaCl-KCl в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах спектру: 1 – верхня частина плаву, 2 – середня частина плаву, 3 – нижня частина плаву.

Fig. 5. Diffuse spectra of melting of the $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ system (1: 2, sintered at 1100 °C) - NaCl-KCl in the UV (a) and IR (b) spectral ranges: 1 – upper part of the melt, 2- middle part of the melt, 3 – the lower part of the melt.

Вони, судячи з усього, не є накладанням піків поглинання сполук Eu(III) ромбічної та гексагональної або тетрагональної структур; скоріш за усе, зазначена смуга поглинання відповідає якійсь новій, наприклад, ромбоєдричній структурі. Слід зауважити, що за своєю інтенсивністю ця смуга значно (більш ніж у 2 рази) поступається аналогічній смузі поглинання у спектрі ДВ спеку системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:1, 1100 °C) і є близькою до такої для низькотемпературного (800 °C) спеку того ж складу. Цей факт є додатковим свідченням на користь більшого вмісту Eu(II) (та, можливо, Ce(IV)) у спеку складу 1:2 порівняно зі спеком складу 1:1, а, отже, більшої термічної стабільності сполуки зазначеного вище складу Eu_2CeF_8 . Причину цього явища наразі не з'ясовано.

Термообробка у сольовому розплаві NaCl-KCl спеку складу $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ (1:2, 1100 °C) майже не позначається на формі смуги поглинання у спектрі ДВ нижньої частини плаву і водночас суттєво впливає на інтенсивність (знижує) піків поглинання (рис. 5б, табл. 2). Це є свідченням дії як фактора розведення сольовим розплавом, так і подальшого зростання вмісту сполук Eu(II) і зменшення вмісту Eu(III) у плаві. Середня (проміжна) частина плаву відрізняється наявністю лише одного піку у смузі поглинання спектру ДВ та ще нижчою інтенсивністю. Це не є дивним з огляду на ефект подальшого розведення сольовим розплавом. Верхня частина плаву не містить жодних слідів смуги поглинання у спектрі ДВ, отже й відповідних сполук Eu(III) .

ВИСНОВКИ

1. Методом спектроскопії дифузного відбиття в УФ діапазоні спектру системи $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ виявлено наявність, крім Eu(III) та Ce(III) , також валентних форм Eu(II) та у незначній кількості Ce(IV) . Вони є результатом виразної окисно-відновної взаємодії між компонентами системи, а їхній вміст залежить від кількісного співвідношення компонентів, попередньої термообробки та місцезнаходження проби (застиглий розчин-розплав або нерозчинний залишок).

2. Вміст йонів Eu^{3+} дослідженій системі якісно встановлено за інтенсивністю смуг дифузного відбиття у ближньому ІЧ діапазоні (1900–2200 нм) спектру завдяки 4f-4f електронним переходам, він виявився вельми чутливим до складу системи та способу її термообробки. Спостерігається суттєве зниження інтенсивності смуг спектру ДВ у ближньому ІЧ діапазоні при зростанні співвідношення $\text{CeF}_3\text{:EuF}_3$ від 1:1 до 1:2.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Беляев И.Н., Лупейко Т.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б. Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов. В: Ионные расплавы и твёрдые электролиты. Киев: Наукова думка. – 1987, Вып. 2. – С. 1–12.
2. Волков С.В., Малёванный С.М., Панов Э.В. Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония. // Журн. неорган. химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1749–1754.
3. Komarneni S., Ravella R., Park M. Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol. 15. – P. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.

4. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71–74.
5. Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Павлінчук С.А., Нечипоренко А.В., Садковская Л.В. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100–1104.
6. Зінченко В.Ф., Павлінчук С.А., Мешкова С.Б., Топилова З.М. Синтез и люминесценция структур EuX (X – S, Se) в солевых системах // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 35–41.
7. Зінченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремін О.Г., Тімухін Є.В., Мешкова С.Б., Стоянов А.О., Дога П.Г., Дышлева Л.Ф. Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства // Нанотехника. – 2014. – № 3. – С. 48–53.
8. Зінченко В.Ф., Вольчак Г.В., Єрьомін О.Г., Стоянова І.В., Чівірева Н.О., Кулешов С.В., Дога П.Г. Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF₃ та EuF₃ у застиглому плаві NaCl-KCl // Поверхность. – 2019. – № 11(26). – С. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394>.
9. Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Вольчак Г.В., Стоянова І.В. Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF₃ (Ln – La–Lu) // Вісник Львівського університету. Серія хімічна – 2020. – № 61, Ч. 2. – С. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
10. Brown D. Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides. London-New York-Sydney: A. Willey-Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969. – 272 p.
11. Zinchenko V., Eryomin O., Efryushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N. Crystal structure and optical properties of the systems LnF₃-CeF₃ (Ln – Sm, Eu, Yb) and EuF₃-TbF₃ // Moldavian J. Phys. Sciences. – 2005. – Vol. 4, N1. – P. 45–48.
12. Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Кошкіна Л.Ф., Нечипоренко Г.В., Стоянова І.В., Дога П.Г. Вивчення деградації наноструктур у сольовому плаві EuF₂-NaCl-KCl спектроскопічними методами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1 (65). – С. 16–26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124545](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124545)
13. Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Антонович В.П., Чівірева Н.О., Стоянова І.В., Вольчак Г.В., Дога П.Г. Спектроскопічні властивості плавів системи EuF₃-CeF₃-NaCl-KCl // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 10. – С. 120–128. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.10.2020.120-128>.
14. Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Стоянова І.В., Вольчак Г.В., Чівірева Н.О., Дога П.Г., Стамікосто О.В. Спектроскопічне дослідження сольових плавів системи SmF₃-CeF₃-NaCl-KCl // Вісник ОНУ. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 5(77). – С. 26–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226135)

Стаття надійшла до редакції 09.06.2022

V.F. Zinchenko, O.G. Ierimion, I.V. Stoyanova, G.V. Volchak, A.V. Babenko

O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorf'ska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

DIFFUSE REFLECTION SPECTRA OF FROZEN SALT MELTS OF THE CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl SYSTEMS

The nature of the interaction was determined by the method of diffuse reflection (DR) spectroscopy and conclusions were made about the possible composition of the reaction products in the CeF₃-EuF₃-NaCl-KCl system. As a result of high-temperature (800 and 1100 °C) heat treatment of a mixture of CeF₃ with EuF₃ in the ratios 1: 1 and 1: 2, a significant change in the nature of the spectral curves of DR in UV and near IR-spectral ranges is observed. In the first of them, intense absorption was found in the entire spectral range, and more pronounced at higher EuF₃ content. On the other hand, significant deformation and a sharp decrease in the intensity of the absorption band are observed on the spectral curves of the DR in the near IR range of the spectrum. The DR spectra of sintered samples in the UV range indicate the emergence of various valent states of Ce (III, IV) and Eu (II, III) with a predominance of Ce⁴⁺ and Eu²⁺ ions compared to Ce³⁺ and Eu³⁺. The decrease in the absorption intensity of Eu³⁺ ions due to 4f-4f electronic transitions in the near-IR spectra is a direct confirmation of the oxidation-reduction processes occurring in the solid state system. These

processes become even more pronounced when processing samples of systems in NaCl-KCl melt, even without pre-sintering. Thus, in the sample, which is a mechanical mixture of $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ after treatment in the salt melt, the absorption in the near IR range on the DR spectra either disappears altogether (ratio 1: 1), or is a slight residue of F(R) at about 10^{-3} a.u.). The spectra of DR in the UV range also change dramatically, indicating a predominant content of Eu (II) compared to Eu (III). A similar effect on the nature of the DR spectrum is exerted by the processing of pre-sintered samples in the salt melt, namely, there is a change in the nature of the DR spectral curves both in the UV and in the near IR ranges of the spectrum. This indicates the deepening of the oxidation-reduction processes in the samples of the $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ system with the participation of the salt melt. The increase in the ratio of $\text{CeF}_3\text{-EuF}_3$ from 1: 1 to 1: 2 contributes to above mentioned processes.

Keywords: diffuse reflection spectroscopy, fluorides of Europium and Cerium, oxidation-reduction, salt melts.

REFERENCES

1. Beliaiev Y.N., Lupeyko T.H., Nalbandian V.Y., Nalbandian V.B. *Solevyie rasplavy v khimii i technologii slozhnykh oksidov. II. Solevyie rasplavy kak sredy dlia sinteza polikristalicheskikh slozhnykh oksidov* [Saline melts in chemistry and technology of complex oxides II. Saline melts as media for synthesis of polycrystalline complex oxides. In: Ionnye rasplavy s tviordyie elektrolity]. Kiev, Naukova dumka, 1987, no 2, pp. 1–12. (in Russian).
2. Volkov S.V., Malyovanyi S.M., Panov E.V. *Sintez v nitratnykh rasplavakh nanodispersnykh slozhnykh oksidov titana i tsirkoniia* [Synthesis of nanosized powders of Titanium and Zirconium mixed oxides from nitrate melts]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2002, vol. 47, no 11, pp. 1749–1754 (in Russian).
3. Komarneni S., Ravella R., Park M. *Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity*. *J. Mater. Chem*, 2005, vol. 15, pp. 4241–4245. <https://doi.org/10.1039/b509682k>.
4. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ye.V., Zhykharieva Ye.O., Kovalevska I.P. *Vzaemodii ta rozchynnist ftyrydiv metaliv u soliovomu roztopi NaCl-KCl* [Interaction and solubility of fluorides of metals in saline melt NaCl-KCl]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2008, vol. 74, no 2, pp. 71–74. (in Ukrainian).
5. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaia L.V. *Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts*. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no 10, pp. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
6. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z.M. *Sintez i luminestsentsiia struktur EuX (X – S, Se) v solevykh sistemakh* [Synthesis and luminescence of EuX (X – S, Se) structures in saline systems]. *Rasplavy*, 2013, no 6, pp. 35–41. (in Russian).
7. Zinchenko V.F., Nechiporenko A.V., Ieriomina O.G., Timukhin Ie.V., Meshkova S.B., Stoianov A.O., Doga P.G., Dyshleva L.F. *Nanostructure fluoridov evropiia v solevykh sistemakh: sintez i spektralnye svoystva* [Nanostructures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties]. *Nanotekhnika*, 2014, no 3, pp. 48–53. (in Russian).
8. Zinchenko V.F., Volchak G.V., Ieriomina O.G., Stoianova I.V., Chivireva N.O., Kuleshov S.V., Doga P.G. *Spektralni vlastivosti ultradispersnykh sistem LaF_3 ta EuF_3 u zastyglomy plavi NaCl-KCl* [Spectral properties of ultra nano-dispersed systems LaF_3 and EuF_3 in frozen melt NaCl-KCl] *Poverkhnost*, 2019, vol. 26, no 11, pp. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394> (in Ukrainian).
9. Zinchenko V.F., Ieriomina O.G., Volchak G.V., Stoianova I.V. *Spektroskopichne doslidzhennia zastyglykh soliovnykh plaviv sistem NaCl-KCl- LnF_3 (Ln-La-Lu)* [Spectroscopic investigation of frozen saline melts of the systems NaCl-KCl- LnF_3 (Ln-La-Lu)]. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii khimichna*, 2020, no 61, part 2, pp. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. (in Ukrainian).
10. Brown D. *Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides*. London-New York-Sydney, A. Willey-Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969, 272 p.
11. Zinchenko V., Eryomina O., Efrushina N., Stoyanova I., Markiv V., Belyavina N. *Crystal structure and optical properties of the systems $\text{LnF}_3\text{-CeF}_3$ (Ln-Sm, Eu, Yb) and $\text{EuF}_3\text{-TbF}_3$* // *Moldavian J. Phys. Sci.*, 2005, vol. 4, no 1, pp. 45–48.

12. Zinchenko V.F., Ieryomin O.G., Koshkina L.F., Nechyporenko G.V., Stoyanova I.V., Doga P.G. *Výychennia degradatsii nanostruktur u soliovomu plavi $\text{EuF}_2\text{-NaCl-KCl}$ speltroskopichnymy metodamy* [Study of degradation of the nano-structures in the saline melt $\text{EuF}_2\text{-NaCl-KCl}$ by spectroscopic methods] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 1(65), pp. 16–26. (in Ukrainian).
13. Zinchenko V.F., Ieryomin O.G., Antonovych V.P., Chivireva N.O., Stoyanova I.V., Volchak G.V., Doga P.G. *Spectroscopichni vlastivosti plaviv system $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$* [Spectroscopic properties of salt melts of the system $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$] *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2020, vol. 86, no 10, pp. 120–128. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.10.2020.120-128>. (in Ukrainian).
14. Zinchenko V.F., Ieryomin O.G., Stoyanova I.V., Volchak G.V., Chivireva N.O., Doga P.G., Stamikosto O.V. *S pektroskopichne doslidzhennya soliovykh plaviv systemy $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$* [Spectroscopic properties of salt melts of the $\text{SmF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2021, vol. 26, no 5(77), pp. 26–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226135](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226135). (in Ukrainian).

УДК 543

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук², Л. В. Садковська¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2 Дворянська вул.,
м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЯК ФАКТОР СТАБІЛІЗАЦІЇ ВАЛЕНТНИХ СТАНІВ У СКЛАДНИХ ОКСИДАХ p- ТА d-ЕЛЕМЕНТІВ

Запропоновано критерій оцінки ступеня стабілізації валентного стану металу у оксидних сполуках p- та d-елементів. Показано взаємозв'язок між електронегативністю оксиду та їхньою здатністю до взаємної стабілізації за кислотно-основним механізмом. Встановлено, що у випадку складних оксидів Феруму спостерігаються особливості стабілізації Fe(II), зумовлені спіновим фактором.

Ключові слова: валентний стан, електронегативність оксидів металів, стабілізація валентного стану, йонність зв'язків метал-Оксиген

ВСТУП

При визначенні кислотно-основних властивостей індивідуальних або складних оксидів зазвичай застосовують концепцію Лукса-Флуда [1]. У ній за міру прояву кислотності прийнято здатність речовини до прийняття аніона O^{2-} ; тобто – кислота це речовина-акцептор йонів O^{2-} , натомість основою є речовина-донор йонів O^{2-} . Це визначення є основою класифікації широкого кола оксигенвмісних сполук – від бінарних та складних оксидів до солей оксигенвмісних кислот. Окремим відгалуженням цієї концепції є поняття оксокислотності [2], яке широко застосовують до розплавів солей (як оксигенвмісних, так і безоксигенних, але таких, що містять розчинні оксигенвмісні сполуки).

Нещодавно нами розроблено кількісну концепцію кислотності-основності, що базується на термохімічній шкалі т.зв. ефективної електронегативності оксидів та деяких інших оксигенвмісних сполук [3]. Згідно неї, у процесі віддачі або прийняття йона O^{2-} між «молекулами» основи й кислоти відбувається зростання йонності зв'язку між катіоном металу M^{z+} основи та аніоном O^{2-} кислоти (а отже, збільшення ефективного заряду (z) і, навпаки, зниження йонності зв'язку між «катіоном» або позитивно зарядженим центром A^{z+} та аніонами O^{2-} у складному аніоні або асоціаті. Це має призводити до значного (принаймні, помітного) термічного ефекту ($\Delta H_{утв.}^{\circ}$) згідно з видозміненим рівнянням Полінга:

$$I_{M-0} = 1 - e^{\Delta H_{утв.}^{\circ}/n}, \quad (1)$$

де I_{M-0} – йонність (додаткова) зв'язку, $\Delta H_{утв.}^{\circ}$ – ентальпія утворення одиничного зв'язку між катіоном металу основи та складним аніоном (eВ/зв'язок), $n = 4 \div 5$.

Далі скористалися вельми вдалим прийомом Полінга [4] при розробці ним т.зв. термохімічної шкали електронегативностей елементів. При цьому роль, яку віді-

гравав F у шкалі Полінга, було надано SO₃ через значну кількість і високу надійність термодинамічних даних з ентальпій утворення сульфатів металів.

У подальшому зазначений вище параметр електронегативності оксидних сполук досить вдало застосовано до оцінки сили кислот і основ [5, 6] й використано для пошуку й оптимізації складу матеріалів інтерференційної оптики [7]. Проте, при аналізі якісних характеристик оксигенвмісних сполук близьких за властивостями елементів – Силіцію та Германію – виникає певна невідповідність між електронегативностями їх діоксидів [8]. Далі, у роботі [3], авторами, услід за М.І. Усановичем, зроблено спробу оцінити електронегативність деяких простих речовин (Na, K, Mg, O, S, F, Cl, I) з точки зору принципу кислотності-основності. Хоча погляди М.І. Усановича щодо відсутності принципової відмінності між кислотно-основними та окисно-відновними реакціями не дістали одностайної підтримки з боку хіміків, певне раціональне зерно в них є наявним. Принаймні, наявність впливу кислотно-основної взаємодії на ступінь йонності зв'язку, а через це – й на стабільність певного електронного стану елемента у сполуці видається достатньо переконливою.

Метою роботи є встановлення принаймні якісної кореляції між стабільністю валентного стану елемента у оксидних сполуках та ступенем кислотно-основної взаємодії між їхніми компонентами.

МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

З оцінки наявних на той час даних, наведеної авторами [9], випливає, що зростання ефективного заряду на металі M й наближення його до формального заряду означатиме стабілізацію його валентного стану. Проблема стабільності валентного стану є особливо актуальною для оксидних сполук деяких d-елементів та важких р-елементів. Отже, для розрахунків обрано бінарні (контрольний зразок) та складні оксиди Fe, Mn, Tl, Pb у найнижчому стабільному стані (I) для Tl та (II) – у решти металів. Найближчий стабільний валентний стан для елементів є Fe(III), Mn(IV), Tl(III) та Pb(IV). Наявність вищого валентного стану передбачає реакції окиснення оксигенвмісних сполук. У даному випадку найзручніше обрати молекулярний кисень як окисник. Великою, яка визначає перехід зі стабільного у нестабільний валентний стан, обрано вільну енергію Гіббса реакції $\Delta G_{298,r}^\circ$. Її розрахунок для процесу дестабілізації найнижчого валентного стану проводили за стандартною методикою, тобто:

$$\Delta G_{298,r}^\circ = \sum v_i \Delta G_{298,i}^\circ \quad (2)$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні, $\Delta G_{298,i}^\circ$ – стандартні значення енергії Гіббса реагентів та продуктів реакції.

Рівняння реакцій дестабілізації та розрахункові значення $\Delta G_{298,r}^\circ$ представлено у таблиці. Вихідні значення $\Delta G_{298,i}^\circ$ узяті із довідників [10, 11]. Там же, у таблиці наведено значення зміни електронегативностей $\Delta\chi$ базового й стабілізуючих оксидів. Більш однозначним параметром, що дозволяє прогнозувати стабілізацію, є $(\Delta\chi)^2$, тобто енергія кислотно-основної взаємодії, і тому його також наведено у таблиці. Зовсім інший підхід стосується процесів дестабілізації валентних станів елемента А (внутрішньосферний метал або координаційний центр). При кислотно-основній

взаємодії його позитивний заряд має знижуватися, стабілізуючи тим самим найвищий валентний стан. Для вивчення цього було узято складні оксиди у найвищому ступені окиснення, що здатні змінюватися залежно від природи зовнішнього оточення. У даному випадку процес дестабілізації розглядали через реакції відновлення елемента А за рахунок виділення молекулярного кисню. Решта розсудів і розрахунків є аналогічними описаним вище.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як випливає з даних таблиці, значення $\Delta G_{298,r}^\circ$ помітно зростають – (від –127 до –81 кДж/моль) при переході від бінарного оксиду (FeO) до складного оксиду FeSO_4 , що вказує на стабілізацію валентного стану Fe(II) у зазначеному ряді. При цьому значення $(\Delta\chi)^2$ зростає дуже суттєво (більш ніж у 10 разів). Слід зазначити, що повної стабілізації валентного стану Mn(II) не спостерігається за будь-якого складу оксиду – бінарного або складного. Аналогічне, проте менш виразне, явище спостерігається й у ряді сполук Mn(II), стабілізація якого супроводжується одночасною дестабілізацією валентного стану Mn(IV) у складних оксидах. У випадку сполук Mn(II) повна стабілізація зазначеного валентного стану спостерігається для MnSO_4 , якому відповідає значення $(\Delta\chi_{\text{A-M}})^2 = 2,50$. Перехід до сполук Tl(I) супроводжується звуженням області нестабільності від Tl_2O до Tl_2CO_3 включно, і решта складних оксидів Tl(I) стають цілком стабільними щодо окиснення. Нарешті, складні сполуки Pb(II) демонструють цілковитому стабільність, хоча бінарна сполука перебуває в області незначної нестабільності.

При переході до питання зі стабілізації вищого валентного стану елемента мають місце певні особливості. Так, усі сполуки – як бінарні, так і складні оксиди Титану (IV) перебувають в області цілковиті стабільності зазначеного валентного стану: отже, перехід у стан Ti(III) може відбуватися лише за умов високої температури та глибокого вакууму. Цей процес має місце при термічному випаровуванні (електронно-променевий варіант) у глибокому вакуумі ($P < 10^{-5}$ Па), що може призводити до утворення дефіцитного за киснем покриття при конденсації на підкладці [12]. Стабілізація валентного стану Ti(IV) відбувається вельми успішно у складних сполуках типу титанатів Кальцію та інших лужноземельних металів. Не можна виключати й інших оксидів з високою основністю, зокрема, оксидів рідкісноземельних елементів як добавок до TiO_2 .

Значно меншою стабільністю відрізняються оксидні сполуки Cr(VI). Так, CrO_3 є безумовно нестабільною сполукою, проте під дією оксидів металів, що мають переважно основні властивості (CaO, PbO, BaO), сполуки Cr(VI) переходять в область повної стабільності за стандартних умов (таблиця).

Таким чином, підвищення валентності при переході від оксидних сполук Ti(IV) до сполук Cr(VI) з однозначним зростанням електронегативності призводить до зниження їхньої стабільності. У межах одного й того ж періоду завдяки зниженню електронегативності має спостерігатися стабілізація валентного стану Mo(VI) порівняно з Cr(VI). Отже, молібдати металів, а також сам MoO_3 , опиняються у смузі стабільності, яка зростає із зниженням електронегативності другого металу. Проте, зазначені кореляції носять скоріше якісний характер і можуть застосовуватися не для розрахунку ступеня стабілізації, а скоріш для оціночного

Таблиця 1

Результати термодинамічних розрахунків реакцій
стабілізації валентних станів р-, d-елементів у оксидних сполуках

Table 1

Results of thermodynamic calculations of the reactions of stabilization
of valence states of p-, d-elements in oxide compounds

№ з/п	Рівняння реакції / валентний стан	ΔG_{298}° , кДж / моль М	$\Delta \chi_{M-A}$, eV ^{-1/2} / O ²⁻	$(\Delta \chi_{M-A})^2$
Реакції окиснення				
1.	$4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 / Fe(II)$	-127	0	0
2.	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3 / Fe(II)$	-99	0,43	0,185
3.	$4FeSiO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SiO_2 / Fe(II)$	-110	0,54	0,292
4.	$4FeMoO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4MoO_3 / Fe(II)$	-65	0,91	0,828
5.	$4FeCO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4CO_2 \uparrow / Fe(II)$	-85	0,95	0,903
6.	$4FeSO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_3 / Fe(II)$	-81	1,52	2,31
7.	$2MnO + O_2 \rightarrow 2MnO_2 / Mn(II)$	-102	0	0
8.	$2MnCO_3 + O_2 \rightarrow 2MnO_2 + CO_2 \uparrow / Mn(II)$	-42	1,01	1,02
9.	$2MnSO_4 + O_2 \rightarrow 2MnO_2 + SO_3 / Mn(II)$	+120	1,58	2,50
10.	$Tl_2O + O_2 \rightarrow Tl_2O_3 / Tl(I)$	-87	0	0
11.	$2TlOH + O_2 \rightarrow Tl_2O_3 + H_2O / Tl(I)$	-83	0,62	0,38
12.	$Tl_2CO_3 + O_2 \rightarrow Tl_2O_3 + CO_2 \uparrow / Tl(I)$	-50	1,28	1,64
13.	$Tl_2CrO_4 + O_2 \rightarrow Tl_2O_3 + CrO_3 / Tl(I)$	+37	1,36	1,85
14.	$Tl_2SO_4 + O_2 \rightarrow Tl_2O_3 + SO_3 / Tl(I)$	+136	1,85	3,42
15.	$2PbO + O_2 \rightarrow 2PbO_2 / Pb(II)$	-29	0	0
16.	$2PbCO_3 + O_2 \rightarrow 2PbO_2 + CO_2 \uparrow / Pb(II)$	+17	1,08	1,17
17.	$2PbMoO_4 + O_2 \rightarrow 2PbO_2 + 2MoO_3 / Pb(II)$	+62	1,04	1,08
18.	$2PbCrO_4 + O_2 \rightarrow 2PbO_2 + 2CrO_3 / Pb(II)$	+94	1,16	1,35
19.	$PbSO_4 + O_2 \rightarrow 2PbO_2 + 2SO_3 / Pb(II)$	+412	1,65	2,72
Реакції відновлення				
20.	$4TiO_2 \rightarrow 2Ti_2O_3 + O_2 \uparrow / Ti(IV)$	+172	0	0
21.	$4CaTiO_3 \rightarrow 2Ti_2O_3 + O_2 \uparrow + 4CaO / Ti(IV)$	+256	1,08	1,17
22.	$4BaTiO_3 \rightarrow 2Ti_2O_3 + O_2 \uparrow + 4BaO / Ti(IV)$	+327	1,28	1,64
23.	$4CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + O_2 \uparrow / Cr(VI)$	-25	0	0
24.	$4PbCrO_4 \rightarrow 2Cr_2O_3 + O_2 \uparrow + 4PbO / Cr(VI)$	+100	1,16	1,35
25.	$4CaCrO_4 \rightarrow 2Cr_2O_3 + O_2 \uparrow + 4CaO / Cr(VI)$	+139	1,44	2,07
26.	$4BaCrO_4 \rightarrow 2Cr_2O_3 + O_2 \uparrow + 4BaO / Cr(VI)$	+286	1,74	3,02
27.	$2MoO_3 \rightarrow 2MoO_2 + O_2 \uparrow / Mo(VI)$	+134	0	0
28.	$2FeMoO_4 \rightarrow 2MoO_2 + O_2 \uparrow + 2FeO / Mo(VI)$	+196	0,91	0,83
29.	$2PbMoO_4 \rightarrow 2MoO_2 + O_2 \uparrow + 2PbO / Mo(VI)$	+163	1,04	1,08
30.	$2CaMoO_4 \rightarrow 2MoO_2 + O_2 \uparrow + 2CaO / Mo(VI)$	+256	1,08	1,17

судження. Слід зазначити оксиди поодиноких металів (особливо це характерно для Fe(II)), для яких спостерігаються помітні відхилення у той чи інший бік від загальної тенденції зміни ступеня стабілізації певного валентного стану. Це може бути пов'язаним з впливом фактору «високоспіновості» або «низькоспіновості» станів йонів Fe²⁺ та Fe³⁺ [1].

ВИСНОВКИ

1. Процеси дестабілізації найнижчого валентного стану в оксидах 3d- та 6p-металів з переважно основними властивостями, а також найвищого валентного стану в оксидах 3d- та 4d-металів з переважно кислотними властивостями спрямовано на утворення сполук металів проміжного валентного стану з амфотерними властивостями.

2. Стабілізація валентного стану є можливою за рахунок кислотно-основної взаємодії з кислотними й основними оксидами, відповідно, причому зростання різниці їхніх електронегативностей є фактором, що сприяє згаданому процесові.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Huheey J.E. Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York: Harper & Row, Publishers, 1983.— 889 p.
2. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах.— Харьков: Монокристаллы, 2004.— 437 p.
3. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016.— 144 с.
4. Pauling L. The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals—An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca: Cornell University Press, 1960.— 655 p.
5. Зинченко В.Ф., Менчук В.В. Влияние гидратации на основно-кислотные свойства оксидов элементов // Вісник ОНУ. Хімія.— 2018.— Т. 23, № 3(67).— С. 6–15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797).
6. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Садковська Л.В. Електронегативність та сила кислот і основ у водних розчинах // Вісник ОНУ. Хімія.— 2022.— Т. 27, № 1(81).— С. 39–48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255831](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255831)
7. Зинченко В.Ф., Менчук В.В. Амфотерність оксидних сполук як критерій й основа створення плівкоутворюючих матеріалів // Вісник ОНУ. Хімія.— 2020.— Т. 25, № 3(75).— С. 43–55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721).
8. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П. Особенности кислотно-основных свойств кислородных соединений кремния и германия // Вісник ОНУ. Хімія.— 2017.— Т. 22, № 4(64).— С. 45–52.
9. Бацапов С.С. Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие) — М.: Изд-во стандартов, 1986.— 240 с.
10. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А. Лидин. М.: Химия, 1987.— 320 с.
11. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.— 928 p.
12. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P. et al. Proc. 5th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers «CAOL'2010». Sevastopol.— 2010.— P. 233–235.

Стаття надійшла до редакції 13.07.2022

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk², L. V. Sadkovska¹

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2 Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ELECTRONEGATIVITY AS A FACTOR OF STABILIZATION OF VALENCE STATES IN COMPLEX OXIDES OF p- AND d-ELEMENTS

From the thermodynamic standpoint, the stability of valence states in binary and complex oxides of d- and p-metals is considered by the change in the free Gibbs energy in the oxidation-reduction reactions. The presence of a correlation between a valence state of a metal and the electronegativity of its oxide has been established. Thus, metals in the lowest valence state M(II) – (Mn(II), Fe(II), Tl(I), Pb(II)) have low (less than $1.5 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) values of electronegativity and reveal predominantly basic properties. Their oxides are undergone to oxidation reactions with increasing valence states of M(III) or M(IV) and, accordingly, electronegativities with conversion to amphoteric oxides. The essence of the stabilization of the lowest state is the binding of binary oxides of metals in complex oxide compounds (oxosalts), and the stabilization can be represented as the difference between the electronegativities of oxides. It is established that with a certain difference of electronegativities the stabilization of the valence state increases significantly, and in some cases complete stability is realized. The motive force of the process of stabilization of the lower valence state is the increase of the ionicity of the bond in the complex oxide compared to the binary oxide. Instead, metal oxides in the highest valence states (M(IV), M(VI)) have high (above $2 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) values of electronegativities and exhibit mainly acidic properties. Under reducing conditions, they undergo reduction to lower valence states (M(III), (M(IV))), again acquiring amphoteric properties to form complex oxide compounds with higher oxides. Although the stability values of the valence states of these oxides are quite high at normal amphoteric pressure, their further stabilization is possible. The essence of the process, as in the previous part, is to increase the ionicity of the bonds between the low-valent metal and polyhedron, and most importantly – to increase the covalence of the high-valent metal-oxygen bonds in the latter. It should be noted that the stabilization effect in this case also depends on the difference between the electronegativities of the oxides – basic and stabilizing.

Thus, using data from the electronegativities of metal oxides, which show the instability of a valence state, it is possible to effectively carry out the processes of their stabilization.

Keywords: valence state, electronegativity of metal oxides, valence state stabilization, ionicity of metal-oxygen bonds.

REFERENCES

1. Huheey J.E. Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York, Harper & Row, Publishers. 1983, 889 p.
2. Cherginets V.L. *Khimiia oksosoiedineniy v ionnykh rasplavakh* [Chemistry of oxyc compounds in ionic melts] Kharkiv, Monokristally. 2004, 437 p. (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie. V. *Kislotno-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soiedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds: a monograph] Odessa, I.I. Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (in Russian).
4. Pauling L. The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca, Cornell University Press. 1960, 655 p.
5. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Vliianiie gidratatsii na osnovno-kislotnyie svoystva oksidov elementov* [The effect of hydration on the basic-acidic properties of oxides of elements] Visn. ONU. Khimiia, 2018, vol. 23, no 3(67), pp. 6–15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797) (in Russian).
6. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Sadkovska L. V. *Electronegativnist ta sylu kyslot i osnov u vodnykh rozchynakh* [Electronegativity and strength of acids and bases in aqueous solutions] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1(81), pp. 39–48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255831](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255831) (in Ukrainian).
7. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Amfoternist oksydnykh spoluk iak kryteriyi iy osnova stvorennia plivkoutvoriuiuchikh materialiv* [Amphotericity of oxide compounds as a criterion and the basis for the creation of film-forming materials]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 3(75), pp. 43–55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721) (in Ukrainian).
8. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P. *Osobennosti kislotno-osnovnykh svoystv kislorodnykh soiedineniy kremniia i germaniia* [Peculiarities of acid-basic properties of silicon and germanium oxyc compounds] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4(64), pp. 45–52. (in Russian).
9. Batsanov S.S. *Eksperimentalnyie osnovy strukturnoy khimii (spravochnoe posobiie)* [Experimental bases of structural chemistry (directory manual)] Moscow, Standard Publishers. 1986, 240 p. (in Russian).
10. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: Constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia. 1987, 320 p. (in Russian).
11. *Binnewies M., Milke E.* Thermochemical Data of Elements and Compounds Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p.
12. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P. et al. Proc. 5th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers «CAOL'2010». Sevastopol, 2010, pp. 233–235.

УДК: 543.054:543.3:543.48

Д. В. Снігур, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, О. М. Чеботарьов
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СТИБІЮ(III) З ПЕРХЛОРАТОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИЛ-2- ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО

В даній роботі вивчено особливості комплексоутворення Стибію(III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Із застосуванням класичних спектрофотометричних методів молярних відношень та зсуву рівноваги встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією Sb(III): КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,5 та рН 6,0 відповідно. Для комплексів Sb(III) з КДХ розраховано молярні коефіцієнти світлопоглинання, які складають $1,2 \cdot 10^4$ та $1,1 \cdot 10^4$ відповідно. Показано, що в присутності катіонних поверхнево-активних речовин хлориду цетилпіридинію або бромиду цетилтриметиламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням компонентів Sb(III): КДХ: кПАР = 1:3:3. Показано, що в присутності катіонних поверхнево-активних речовин не відбувається зсуву оптимального рН комплексоутворення, проте спостерігається збільшення кількості координованих молекул реагенту КДХ за рахунок розпушення гідратної оболонки іона Sb(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу. До того ж введення катіонних поверхнево-активних речовин призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10–15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до $2,8 \cdot 10^4$ та $3,0 \cdot 10^4$ при використанні хлориду цетилпіридинію або бромиду цетилтриметиламонію відповідно. Розроблено методику спектрофотометричного визначення Стибію(III) із застосуванням аналітичної форми на основі потрійного комплексу Sb(III): КДХ: кПАР = 1:3:3, яку було апробовано при аналізі зразків полімерних матеріалів (поліетилентерефталат). Зазначено, що розроблена методика характеризується задовільною відтворюваністю та не поступається за чутливістю відомим аналогам.

Ключові слова: спектрофотометрія, перхлорат 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію, комплексоутворення, Стибій(III), аналіз полімерних матеріалів.

Стибій та його сполуки широко застосовуються у різних галузях промисловості [1]. Для визначення Стибію запропоновано атомно-спектральні методи: атомно-абсорбційні, атомно-емісійні та атомно-флуоресцентні [2, 3], яким попри високу чутливість характерні трудомісткість і висока вартість. Необхідно зазначити, що завдяки своїй простоті, надійності, економічності та доступності відповідної апаратури спектрофотометричні методи визначення Стибію знайшли широкого застосування. Найбільш поширені методики визначення Стибію ґрунтуються на утворенні та екстракції йонних асоціатів його ацидокомплексів з основними барвниками трифенілметанового, ксантонового або поліметинового ряду [4]. Невисока відтворюваність й стадійність цих методів ускладнює та подовжує аналіз. Відомі органічні реактиви, такі як триоксифлуорони, флавоноїди, гетероциклічні азосполуки тощо не знайшли широкого застосування у зв'язку з відсутністю помітних переваг перед методами, які ґрунтуються на утворенні йонних асоціатів [4–6].

Отже, пошук нових аналітичних реагентів, позбавлених зазначених недоліків залишається актуальним завданням. На нашу думку уваги заслуговують 2,4-заміщені похідні солей 6,7-дигідроксибензопірилію, які у практиці хімічного аналізу використовуються як чутливі реагенти для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів [7]. Серед описаних похідних 6,7-дигідроксибензопірилію найбільш чутливими реагентами є солі 6,7-дигідроксо-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію (КДХ), а використання останнього відкриває можливість підвищення чутливості та селективності за рахунок взаємодії з катіонними поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Таким чином, мета представленої роботи полягає в дослідженні та оптимізації умов взаємодії $Sb(III)$ з перхлоратом 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію в присутності катіонних ПАР, визначенні хіміко-аналітичних характеристик комплексів та обґрунтування вибору нової аналітичної форми для спектрофотометричного визначення $Sb(III)$.

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Електронні спектри поглинання в області 380÷780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63–07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонімірі І-160, відградуваному за стандартними рН-буферними розчинами. Для визначення $Sb(III)$ методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-ОЕС) використовували спектрометр Optima 2100DV (Perkin-Elmer, USA) з кварцовим пальником. Операційні параметри спектрометру: потужність 1300 Вт, витрати аргону (подача проби – 0,8 л/хв, допоміжний потік – 0,2 л/хв, плазмоутворюючий потік – 15 л/хв), аксіальне спостереження плазми, швидкість подачі аналізованого розчину – 1,5 мл/хв, час розпилення – 45 с, аналітична лінія $Sb\ I\ 206,836\text{ нм}$.

Реагент КДХ, подібно до інших похідних 6,7-дигідроксибензопірилію [8, 9], синтезували шляхом конденсації пірогалолу А з бензоїлпіровіноградною кислотою в оцтовокислому середовищі в присутності перхлоратної кислоти. Вихідний розчин КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки реактиву в етанолі. Стандартний 0,1 моль/л розчин $Sb(III)$ готували розчиненням 1,2176 г металеві сурми (ос. ч) у концентрованій хлоридній кислоті розбавляли 0,1 моль/л розчином HCl до 100 мл. Вихідні $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчини катіонних ПАР хлориду цетилпіридинію (ЦПСІ) та броміду цетилтриметиламонію (ЦТАБ) готували розчиненням їх точних наважок у дистильованій воді. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. У роботі застосовували реактиви кваліфікації не нижче «х.ч.», необхідну кислотність створювали розчинами сульфатної, хлоридної, нітратної кислот та натрій гідроксиду, а також з використанням універсального буферного розчину.

Для оптимізації умов проведення реакції комплексоутворення розчини $Sb(III)$ та КДХ з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, змішували у різних мольних співвідношеннях, в інтервалі $pH\ 1 \div 8$, а для стабілізації комплексу в розчині вводили 2 мл 1% розчину полівінілового спирту та реєстрували оптичну густину.

Для дослідження впливу катіонних ПАР на умови утворення та характеристики аналітичних форм на основі продуктів взаємодії Sb(III) з КДХ у досліджуваних системах варіювали їх вміст в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Стехіометрію продуктів взаємодії в подвійних та потрійних системах, молярні коефіцієнти світлопоглинання та відповідні константи стійкості визначали класичними спектрофотометричними методами [10].

Для визначення Sb(III) в зразках пластику (поліетилентерефталат), наважки матеріалу (0,2–0,4 г) термічно розкладають в муфельній печі за температури 500–550 °С, а зольний залишок розчиняють в невеликій кількості концентрованої хлоридної кислоти. Другим варіантом пробопідготовки є кип'ятіння наважки (0,2–0,4 г) матеріалу в царській воді для вилучення Sb(III) , одержаний розчин фільтрують, а одержаний фільтрат використовують для аналізу. Для спектрофотометричного визначення Sb(III) в розчин, який одержано після пробопідготовки, вносять 5 мл розчину КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину кПАР (ЦПСІ або ЦТАБ). В одержаних розчинах встановлюють рН 2,5 та розбавляють дистильованою водою до 50 мл. Світлопоглинання вимірюють відносно розчину холостого досліду ($l = 1$ см). Для ІЗП-ОЕС визначення Sb(III) , розчини одержані після пробопідготовки, розбавляють дистильованою водою до 50 мл та після необхідного розведення вводять в аргоніву плазму пальника спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо [11], що реагент КДХ при рН 2,5 та 6,0 характеризується смугами поглинання при 440 та 460 нм відповідно. Комплексоутворення з Sb(III) супроводжується батохромним зсувом до 505 нм при рН 2,5. При збільшенні рН до 6,0 спостерігається утворення нового комплексу з максимумом поглинання при 515 нм. При введенні в систему кПАР (ЦПСІ, ЦТАБ) спостерігаються незначні батохромні зсуви смуги поглинання КДХ при рН 2,5 на 10–15 нм та гіперхромні ефекти. Комплекси, які утворюються в потрійних системах характеризуються максимумами поглинання при 520 та 525 нм у випадку використання ЦПСІ та ЦТАБ відповідно.

Вплив кислотності середовища на комплексоутворення в подвійних « Sb(III) -КДХ» та потрійних « Sb(III) -КДХ-кПАР» системах наведено на рис. 1.

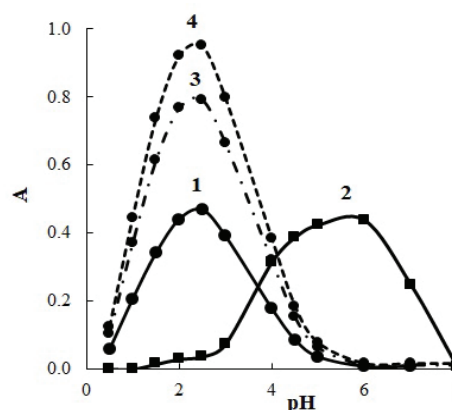


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на взаємодію Sb(III) з КДХ в подвійних системах (1–505 нм; 2–515 нм) та потрійних системах (3–520 нм, ЦПСІ; 4–525 нм, ЦТАБ); $l = 2$ см; $C_{\text{Sb(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 1. Influence of medium acidity on the interaction of Sb(III) with reagent in binary systems (1–505 nm; 2–515 nm) and ternary systems (3–520 nm, CPSCl; 4–525 nm, CTAB); $C_{\text{Sb(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ sm.

З рис. 1 видно, що у водних розчинах Sb(III) утворює з КДХ два комплекси, максимальний вихід яких спостерігається при рН 2,5 та рН 6,0 відповідно. Необхідно зазначити, що в присутності кПАР суттєвого зміщення оптимального рН комплексоутворення не спостерігається.

Склад комплексів Sb(III) з КДХ у подвійних та потрійних системах визначали в оптимальних умовах їх утворення класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень та зсуву рівноваги (рис. 2).

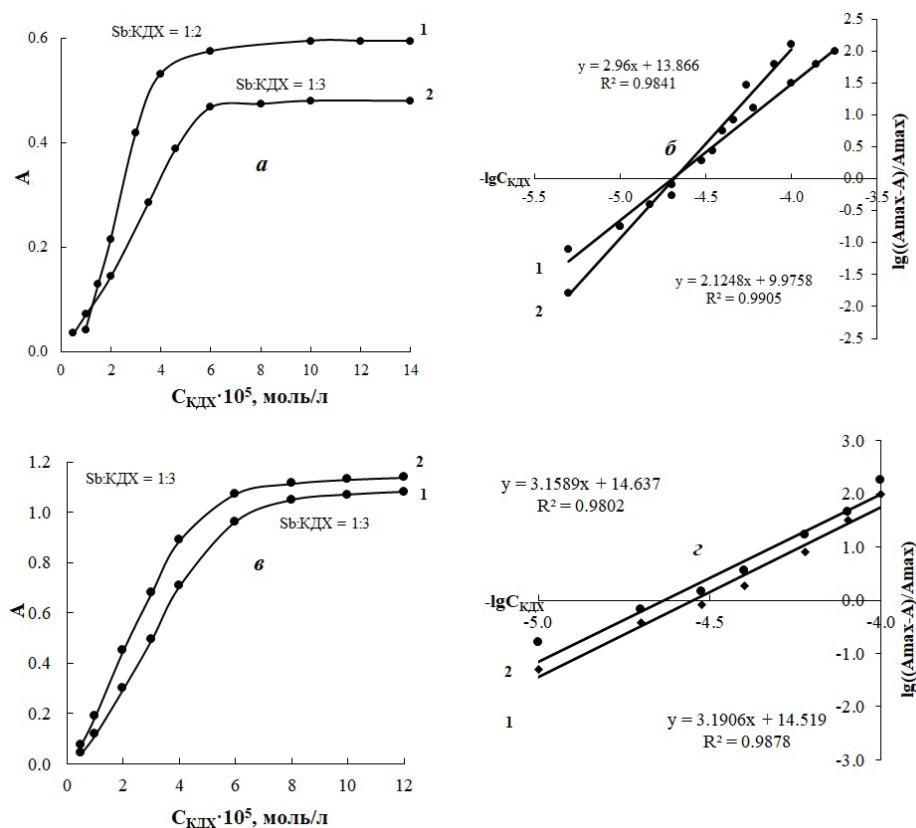


Рис. 2. Визначення складу комплексів в досліджуваних системах: Sb(III)-КДХ методами молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б) при рН 2,5 (1) та рН 6,0 (2); в потрійних системах Ві(III)-КДХ-кПАР (1 – ЦПСІ; 2 – ЦТАБ) методами молярних відношень (в) та зсуву рівноваги (г) при рН 2,5; $C_{\text{Sb(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см.

Fig. 2. Determination of the composition of complexes in studied systems: in binary system via molar ratios (a) and equilibrium shift (b) methods at pH 2.5 (1) and pH 6.0 (2); in ternary systems (1 – CPCL; 2 – CTAB) by molar ratios (c) and equilibrium shift method (d) at pH 2.5; $C_{\text{Sb(III)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ sm; $l = 2$ sm.

Аналіз даних наведених на рис. 2а та 2б дозволяє стверджувати, що в досліджуваних бінарних системах утворюється два комплекси із молярним співвідношенням Sb(III): КДХ 1:2 та 1:3 при рН 2,5 та рН 6,0 відповідно. Як видно з рис. 2 (в, г) в присутності катіонних ПАР в кислому середовищі при рН 2,5 утворюються комплекси із молярним співвідношенням Sb(III): КДХ = 1:3. Із залученням методу молярних відношень встановлено, що до складу потрійного комплексу входять по три катіони кПАР, як у випадку ЦПСІ, так і випадку ЦТАБ, оскільки єдиним можливим центром взаємодії, як КДХ, так і стибієвого комплексу з кПАР, є карбоксильні групи.

Хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі комплексів Sb(III) з КДХ та кПАР узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Sb(III) з КДХ та кПАР

Table 1

The analytical characteristics of complexes of Sb(III) with reagent and cationic surfactants

Система	Sb: КДХ: кПАР	рН	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg \beta$
Sb(III)-КДХ	1:2	2,5	505	1,2	9,9
Sb(III)-КДХ	1:3	6,0	515	1,1	14,1
Sb(III)-КДХ-ЦПСІ	1:3:3	2,5	520	2,8	14,5
Sb(III)-КДХ-ЦТАБ	1:3:3	2,5	525	3,0	14,6

З табл. 1 видно, що у подвійній системі Sb(III)-КДХ в залежності від рН середовища можуть утворюватися два комплекси різної стехіометрії. В присутності кПАР спостерігається збільшення кількості координованих молекул КДХ, яке можна пояснити розрихленням гідратної оболонки іона Sb(III) внаслідок гідрофобної гідратації комплексу, що узгоджується з даними роботи [12]. Аналізуючи табл. 1 можна дійти висновку, що в якості аналітичних форм найбільш доцільно розглядати комплекс Sb(III) з КДХ, який утворюється при рН 2,5 в присутності кПАР.

Визначено вплив деяких іонів, які можуть заважати визначенню Sb(III). Встановлено, що визначенню не заважають іони лужних та лужноземельних металів, а ряд інших не заважають у таких молярних співвідношеннях 1:450 (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+}); 1:250 (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}), а також 1000-кратні кількості сульфатів, нітратів, хлоридів, 500-кратні кількості фосфатів. Визначанню заважають іони Fe(II) і Fe(III), негативний вплив яких можна нівелювати осадженням їх гідроксидів розчином амоніаку або маскуванням фторидом натрію.

На основі аналітичної форми – потрійного комплексу Sb(III): КДХ: ЦПСІ розроблено методику спектрофотометричного визначення Sb(III), яку було апробовано при аналізі зразків пластику (поліетилентерефталату), а одержані результати узагальнено в табл. 2. Градувальний графік лінійний ($R^2 = 0,999$) в інтервалі концентрацій 0,15–8,0 мкг/мл Sb(III) та описується рівнянням $A = 0,0964C_{\text{Sb(III)}} + 0,0142$ ($l = 1$ см).

Таблиця 2

Результати визначення Sb(III) у зразках поліетилентерефталату (n=3, P=0,95)

Table 2

The results of the Sb(III) determination in PET samples (n=3, P=0,95)

Зразок	Вміст Sb(III), мг/кг	RSD, %	*Вміст Sb(III), мг/кг	RSD, %
Зразок 1	544,3±31,7	4,7	549,5±33,4	4,9
Зразок 2	170,7±10,2	4,8	174,3±11,1	5,1

*Визначено методом ІЗП-ОЕС.

Аналіз даних наведених в табл. 2 дозволяє зробити висновок, що розроблена методика характеризується відносним стандартним відхиленням, яке не перевищує 5,0%, а близькість з результатами визначення альтернативним методом ІЗП-ОЕС, свідчить про її правильність. В цілому, за своїми аналітичними характеристиками, розроблена методика визначення Sb(III) із КДХ не поступається відомим аналогам [4].

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості комплексоутворення Sb(III) з перхлоратом 6,7-дигірокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин. Встановлено, що у подвійних системах утворюються два комплекси із стехіометрією 1:2 та 1:3 при рН 2,5 та рН 6,0 відповідно. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням Sb(III): КДХ: кПАР = 1:3:3. Розроблено методику спектрофотометричного визначення Sb(III) із застосуванням аналітичної форми на основі потрійного комплексу, яка характеризується задовільною відтворюваністю, не поступається за чутливістю відомим аналогам та була успішно апробована при аналізі полімерних матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Norman N. C. Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Springer, 1998. – 484 p.
2. Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y. Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence // *Talanta*. – 2008. – Vol. 74, N4. – P. 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>.
3. Манишин В. И., Винокурова Е. К., Дорошенко А. И. Определение сурьмы и висмута в пробах серебряных припоев атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом с применением гидридного генератора непрерывного // *Методы и объекты хим. анализа*. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 127–129.
4. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
5. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. – 230 с.
6. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуорены. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
7. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д. О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд) // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2021. – Т. 26, № 2(78). – С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
8. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // *Tetrahedron*. – 2020. – Vol. 76. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>

9. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts // Russ. J. Gen. Chem. – 2020. – Vol. 90, N4. – P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
10. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1985. – 432 с.
11. Снігур Д.В., Барбалат Д.О., Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Щербакова Т.М., Чеботарьов О.М. Спектрофотометричне визначення Вісмуту(III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірілію // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 1(81). – С. 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832)
12. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 251 с.

Стаття надійшла до редакції 27.07.2022

D. V. Snigur, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, O. M. Chebotarev
Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF STIBIUM (III) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRILIUM PERCHLORATE

In the current study, the peculiarities of the complexation of Stibium(III) with 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate (CDC) in binary systems and in the presence of cationic surfactants (Surf) were studied. Using classical spectrophotometric methods of molar ratios and equilibrium shift, it was found that in two systems two complexes with stoichiometry Sb(III): CDC are formed: 1:2 and 1:3 at pH 2.5 and pH 6.0, respectively. Molar absorptivity coefficients were calculated for Sb(III) complexes with CDC, which are $1.2 \cdot 10^4$ and $1.1 \cdot 10^4$, respectively. It is shown that in the presence of cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide complexes with a molar ratio of Sb(III): CDC: Surf = 1:3:3 are formed. In the presence of cationic surfactants there is no shift in the optimal pH of complexation, but there is an increase in the number of coordinated reagent molecules due to the loosening of the hydrate shell of the ion Sb(III) due to hydrophobic hydration of the complex. In addition, the introduction of cationic surfactants leads to a bathochromic shift of the absorption band by 10–15 nm and an increase in the molar absorptivity to $2.8 \cdot 10^4$ and $3.4 \cdot 10^4$ when cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide were used respectively. The method of spectrophotometric determination of Stibium(III) was developed using an analytical form based on the ternary complex Sb(III): KDC: Surf = 1:3:3, which was tested during the analysis of samples of polymer materials (polyethylene terephthalate). It is noted that the developed technique is characterized by satisfactory reproducibility and is not inferior in sensitivity to known analogues.

Key words: spectrophotometry, 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium perchlorate, complexation, Stibium(III), polymer analysis.

REFERENCES

1. Norman N.C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer, 1998, 484 p.
2. Li Z., Yang X., Guo Y., Li H., Feng Y. *Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence*. *Talanta*, 2008, vol. 74, no 4, pp. 915–921. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>.
3. Manshilin V. I., Vinokurova Ye.K., Doroshenko A.I. *Opredeleniye sur'my i vismuta v probakh serebryanykh pripoyev atomno-emissionnyy s induktsionnoy plazmoy metodom s primeneniyyem gidridnogo generatora nepreryvnogo*. *Metody i ob'yekty khim. analiza*, 2009, vol. 4, no 2, pp. 127–129. (in Russian).
4. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize: per. s pol'sk.* [Methods spectrophotometry in the UV and visible range in inorganic analysis] Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p. (in Russian).
5. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya*. [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds] Moscow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian).
6. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioksisfluorony*. [Trioxo fluorones] – Moscow, Nauka, 1973, 182 p. (in Russian).
7. Chebotarev O. M., Toporov S.V., Snigur D.V., Barbalat D.O. *Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopiryliju: syntez, vlastyvoli ta analitychne zastosuvannja (ogljad)*. *Visnyk ONU. Himija*, 2021, vol. 26, no 2(78), pp. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829). (in Ukrainian).
8. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. *Tetrahedron*, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
9. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no 4, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
10. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis]. Moscow: Chemistry, 1985, 432 p. (in Russian).
11. Snigur D.V., Barbalat D.O., Zhukovetska O.M., Guzenko O.M., Shherbakova T.M., Chebotarev O.M. *Spektrofotometrychne vyznachennja Vismutu(III) z perhloratom 6,7-dygidroksy-4-karboksyl-2-fenilbenzopiryliju*. *Visnyk ONU. Himija*, 2022, vol. 27, no 1(81), pp. 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832). (in Ukrainian).
12. Savin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverhnostno-aktivnye veshchestva* [Surfactants]. Moscow: Nauka, 1991, 251 p. (in Russian).

УДК: 543.552:543–1:544.65

К. В. Плюта, Д. В. СнігурОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com**ДО ПИТАННЯ ПРО МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ
АЗОБАВРНИКІВ НА МОДИФІКОВАНИХ
ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ**

У даній праці, використовуючи вугільно-пастовий електрод модифікований β -циклодекстрином, досліджені особливості окиснення таких харчових барвників як Жовтий «захід сонця» (ЖЗС), Тартразин (ТАР), Спеціальний червоний АС (СЦАС), Кармоазин (КАН), Понсо 4R (П4R). Використовуючи техніку циклічної вольтамперометрії було встановлено, що такі барвники як ЖЗС та Понсо 4R окиснюються квазіоборотно, а такі як ТАР, КАН та СЦАС повністю необоротно. Було відмічено, що для всіх барвників, окрім ТАР, після окиснення на циклічній вольтампрограмі утворюється нова редокс пара, яка окиснюється оборотно, що може свідчити про утворення під час окиснення азобарвників нових електроактивних фрагментів. Виходячи із проведених досліджень впливу рН та швидкості розгортки на потенціали окиснення барвників, було встановлено, що у процесі окиснення барвників беруть участь 2 електрони та 1 протон, окрім КАН, для якого окиснення відбувається за участю 1 протона та 1 електрона. Виходячи з отриманої інформації, а також використовуючи інформацію з попередніх досліджень про редокс-поведінку азобарвників на вугільно-пастовому електроді модифікованим силікагелем з імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом була запропонована схема окиснення азобарвників. Відповідно до схеми, процес окиснення перебігає незворотно, що призводить до подальшого перегрупування зв'язків з розривом азогрупи барвників, а відтак утворення нових електроактивних фрагментів.

Ключові слова: вугільно-пастовий електрод, азобарвники, циклічна вольтамперометрія, β -циклодекстрин, адсорбція, модифікація.

Азобарвники, завдяки своїй низькій вартості, стабільності та стійкості кольору, знайшли широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема у харчовій й фармацевтичній [1].

Відповідно до звіту щодо токсичності харчових азобарвників, котрі були наведені Європейським органом безпеки харчових продуктів, такі барвники (рис. 1) як Жовтий «захід сонця» (ЖЗС), Тартразин (ТАР), Спеціальний червоний АС (СЦАС), Кармоазин (КАН), Понсо 4R (П4R) не проявляють мутагенної та канцерогенної активності [2]. Проте, низка досліджень, які були проведені протягом останніх 20 років, свідчать про негативний вплив харчових азобарвників на здоров'я тварин та людини [3–6]. Наприклад, лабораторні дослідження на мишах показали, що вживання барвників тривалий період призводило до змін клітин печінки та нирок, підвищувало окиснювальний стрес ліпідів, а також призводило до гіперактивності та зниженню розумової діяльності.

Механізм відновлення азобарвників достатньо добре вивчений [7]. Так, було показано, що відновлення азобарвників відбувається двоетапно (рис. 2).

Спочатку азогрупа барвника відновлюється до гідразогрупи, а відтак до аміногрупи з розриванням зв'язку. У кислому середовищі ($\text{pH} \leq 3$) реакції обидвох

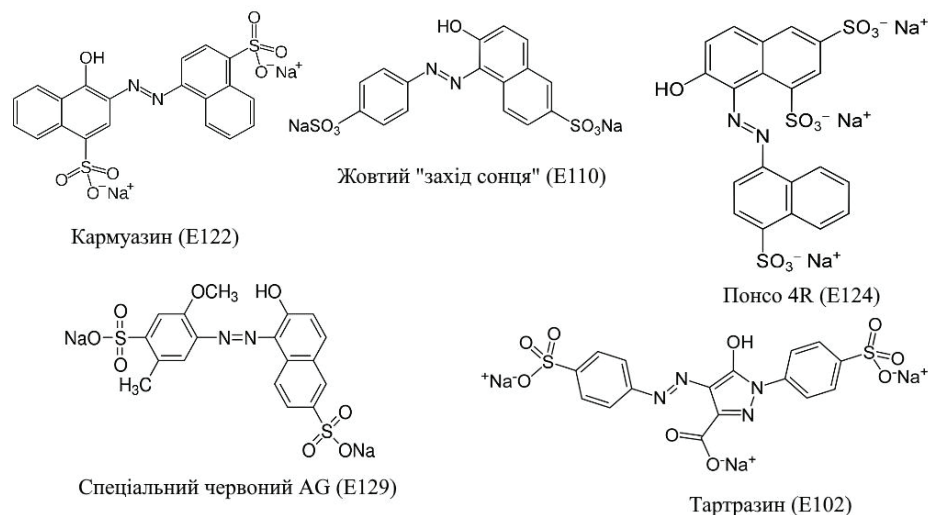


Рис. 1. Структури досліджуваних харчових азобарвників.

Fig. 1. The structures of the studied food azo dyes.

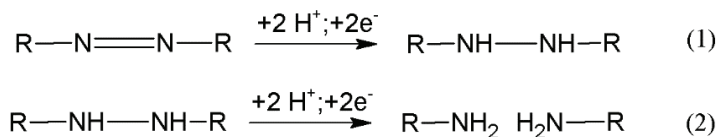


Рис. 2. Схема відновлення азогрупи.

Fig. 2. Scheme of azo group reduction.

процесів перебігають одночасно, а у нейтральному та лужному відновлення відбувається лише за першим етапом [7].

Слід зауважити, що остаточний механізм окиснення азобарвників до кінця ще не встановлений, а їх вольтамперометричне визначення засноване саме на процесах окиснення. На сьогоднішній день для електрохімічного визначення харчових азобарвників запропонована низка сенсорів, котрі містять як модифікатори вуглецеві наноматеріали, йонні рідини, наночастинки металів та їх оксидів тощо [8, 9]. У більшості праць автори проводили дослідження щодо можливого механізму окиснення азобарвників, але описані результати суперечливі. Так, при дослідженні окиснення барвників, переважна кількість авторів стверджує, що процес перебігає за участю одного електрона та одного протона [10–12]. У свою чергу, в низці інших робіт [13–16] стверджується, що у процесі окиснення бере участь один протон і два електрони, а запропоновані схеми окиснення в деяких випадках викликають низку запитань. Одним з недоліків відомих праць є відсутність комплексної інформації щодо редокс-поведінки основних харчових азобарвників.

У попередніх роботах нами було виготовлено вугільно-пастовий електрод модифікований силікагелем з імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом (**ВПЕ/SiO₂-ЦП-Cl**) для визначення низки азобарвників [17–19].

Метою даної роботи є дослідження особливостей окиснення харчових азобарвників на вугільно-пастовому електроді, модифікованому β-циклодекстрином (**ВПЕ/β-ЦД**), з подальшим порівняльним аналізом з іншими модифікованими електродами для встановлення ймовірного механізму окиснення.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Реагенти

Усі барвники (Кармоазин, Тартразин, Жовтий «захід сонця», Спеціальний червоний АС, Понсо 4R), β-циклодекстрин та силіконова олія мали кваліфікацію не меншу за ч. д. а. Для приготування вугільно-пастового електрода використовували колоїдний графіт марки С1 із розміром частинок $\leq 15 \mu\text{m}$. Всі використовувані в роботі розчини готували з використанням двічі дистильованої води.

Апаратура

Для реєстрації циклічних вольтамперограм використовували потенціостат Ecotest VA (ТОВ «Еконікс Експерт», Росія) у парі з допоміжним платиновим електродом, хлоридосрібним електродом порівняння та робочим вугільно-пастовим електродом. Для вимірювання рН розчинів використовували Йонмір І-500 (ТОВ «Аквілон», Росія) у комплекті зі скляним електродом ЕСК-10601/7.

Для виготовлення модифікованого вугільно-пастового електрода графітовий порошок та β-циклодекстрин змішували у співвідношенні 9:1 в агатовій ступці та добре гомогенізували. До отриманої суміші додавали силіконову олію в співвідношенні 2.3:1 (за масою) та добре перемішували у ступці до отримання гомогенної пасти. Трубку з політетрафторетилену з внутрішнім діаметром 3 мм використовували як тіло електрода. Мідний дріт використовували для контакту вугільної пасти з виходом потенціостата. Для оновлення поверхні електрода, невелику порцію пасти витискали, відрізали ножом та полірували використовуючи кальку.

При проведенні редокс-досліджень як фоновий електроліт та для встановлення необхідного значення рН використовували буферний розчин Бритона-Робінса з концентрацією 0.04 М та 0.5 М розчин натрій гідроксиду. Вольтамперометрію з циклічною розгорткою потенціалу використовували для дослідження природи струму, встановлення кількості електронів та протонів, які беруть участь у редокс-перетвореннях барвників. Потенціал на робочому електроді змінювали за такою схемою: 0 мВ – 1100 мВ – (–200) мВ – 0 мВ, варіюючи швидкість розгортки потенціалу та кількість циклів. Розгортку потенціалу починали одразу після занурення електродів у досліджуваний розчин.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 3 наведені циклічні вольтамперограми досліджуваних барвників на модифікованому ВПЕ/β-ЦД.

Як видно з рис. 3, при першому скануванні на вольтамперограмі для всіх барвників є основний пік окиснення (I_{ox}). При зміні напрямку розгортки потенціалу

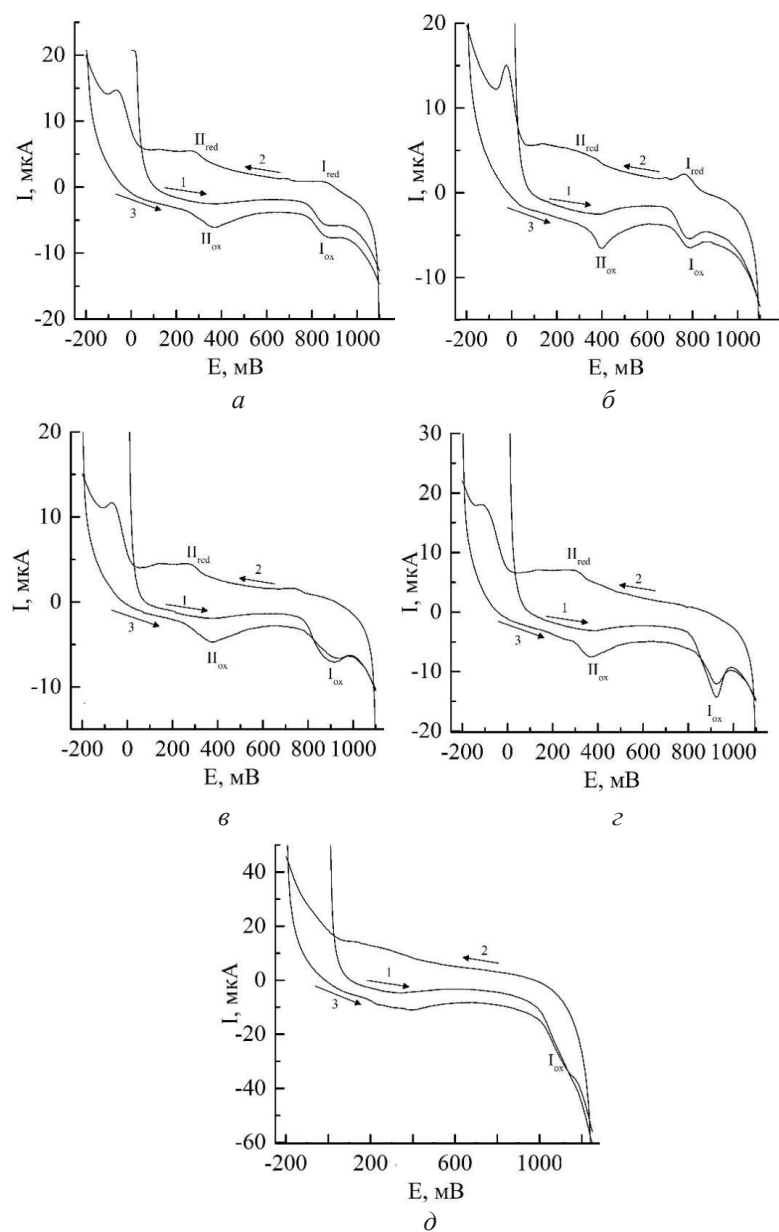


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми розчинів Жовтий «захід сонця» (а), Понсо 4R (б), Спеціальний червоний АС (в), Кармоазин (г), Тартразин (д) на ВПЕ/β-ЦД. (pH = 2; v=50 мВ·с⁻¹).

Fig. 3. Cyclic voltammograms of solution Sunset Yellow FCF (a), Ponceau 4R (б), Allura Red AC (в), Carmoisine (г), Tartraizne (д) on VPE/β-CD. (pH = 2; v = 50 mV·s⁻¹).

можна зауважити, що лише для ЖЗС та П4R спостерігається відповідний пік відновлення (I_{red}). При цьому сила струму окиснення для цих барвників набагато більша за силу відповідного струму відновлення ($i(I_{\text{ox}}) \gg i(I_{\text{red}})$), що свідчить про квазізворотність системи [20]. З іншого боку, для таких барвників як ТАР, СЧАС та КАН на циклічній вольтампрограмі спостерігається лише один пік (I_{ox}), що свідчить про повну незворотність процесу окиснення цих барвників [20]. Аналогічні результати одержані нами при вивченні редокс-поведінки ЖЗС, СЧАС, ТАР та КАН на вугільно-пастовому електроді модифікованому силікагелем з імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом [17–19]. При наступному циклі розгортки потенціалу для таких барвників, як П4R, СЧАС, КАН та ЖЗС, можна зауважити утворення нових редокс-пар ($\Pi_{\text{ox}}-\Pi_{\text{red}}$), які мають значно менші значення величин потенціалів окиснення/відновлення порівняно з піками $I_{\text{ox}}/I_{\text{red}}$. Потенціали окиснення і відновлення утворених нових редокс-пар різними барвниками близькі між собою, що може вказувати на схожість продуктів їх окиснення. До того ж, це може свідчити й про подібність перебігу електрохімічної реакції та вказує на незначний вплив замісників біля азогрупи. Зазначимо, що у випадку ТАР, який за своєю будовою відрізняється від інших досліджуваних сполук, утворення нових редокс-пар у зворотних циклах розгортки потенціалу не спостерігається. Узагальненні значення величин редокс-потенціалів досліджуваних азобарвників наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Потенціали окиснення/відновлення азобарвників на ВПЕ/β-ЦД
(pH=3; v=50 мВ/с)

Table 1

Redox potentials of azo dyes on CPE/β-CD (pH=3; v=50 mV/s)

Пік \ Барвник	ЖЗС	ТАР	КАН	П4R	СЧАС
I_{ox} , мВ	840	1114	885	764	895
I_{red} , мВ	824	Пік відсутній	Пік відсутній	751	Пік відсутній
Π_{ox} , мВ	274	Пік відсутній	281	321	272
Π_{red} , мВ	208	Пік відсутній	236	246	208

Отже, можна дійти висновку, що відсутність зворотного піку відновлення для I_{ox} (окрім П4R та ЖЗС) може свідчити про окиснювальну деструкцію молекули барвника в умовах процесу реєстрації сигналу. В даному випадку під умовами процесу реєстрації сигналу слід розуміти порівняно малу швидкість проведення циклів розгортки потенціалу порівняно з можливою послідовною хімічною реакцією. Велика ймовірність перебігу процесу окиснення за EC_{ir} механізмом, при якому наступна хімічна реакція може призводити до перегрупування зв'язків у молекулі і, як наслідок, розриву азогрупи. Підтвердженням цьому може бути утворення нових редокс-пар, які відповідають фрагментам молекули барвника, що утворились після його окиснювальної деструкції.

Оскільки рН фонового електроліту може дуже сильно впливати на швидкість електрохімічного перетворення досліджений вплив кислотності середовища на

значення величин сили струму та потенціалу окиснення/відновлення, що дає інформацію про участь протонів у редокс-процесах. Співвідношення між протонами (m) та електронами (n), котрі беруть участь у електрохімічному перетворенні, розраховували відповідно до рівняння (1) при опрацюванні відповідних залежностей $E_p - f(pH)$ [20] (табл. 2):

$$E = \frac{2.3 \cdot R \cdot T \cdot m}{n \cdot F} pH + const \quad (1)$$

Таблиця 2

Значення величини кута нахилу залежності $E_p - f(pH)$ та співвідношення протонів до електронів для азобарвників на ВПЕ/ β -ЦД та ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ

Table 2

The slope of the $E_p - f(pH)$ dependence and the ratio of protons to electrons for azo dyes on CPE/ β -CD and CPE/ SiO_2 -CP-CI

Барвник(I_{ox}/I_{red})	tga, мВ/pH		H^+/e^-	
	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/ SiO_2 -ЦП- СІ	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/ SiO_2 - ЦП- СІ
ЖЗС (I_{ox})	-34.3	-44.7	0.58	0.76
ЖЗС (I_{red})	-32.9	-35.3	0.56	0.60
П4R(I_{ox})	-31.5	Немає даних	0.53	Немає даних
П4R(I_{red})	-33.7	Немає даних	0.57	Немає даних
ТАР (I_{ox})	-37.3	-33.8	0.63	0.57
СЧАС(I_{ox})	-33.3	-27.2	0.56	0.46
КАН (I_{ox})	-59.9	-55.3	1.01	0.94
ЖЗС (II_{ox})	-57.1	Немає даних	0.97	Немає даних
ЖЗС (II_{red})	-67.3	Немає даних	1.1	Немає даних
СЧАС (II_{ox})	-59.69	Немає даних	1.01	Немає даних
СЧАС (II_{red})	-66.07	Немає даних	1.12	Немає даних
КАН (II_{ox})	-59.11	Немає даних	1.0	Немає даних
КАН (II_{red})	-59.97	Немає даних	1.02	Немає даних
П4R (II_{ox})	-72.7	Немає даних	1.23	Немає даних
П4R (II_{ox})	-63.29	Немає даних	1.07	Немає даних

Отже, виходячи із отриманих даних можна дійти висновку, що для таких барвників як ЖЗС, ТАР, П4R та СЧАС при окисненні (I_{ox}), як на ВПЕ/ β -ЦД, так і на ВПЕ/ SiO_2 -ЦП- СІ співвідношення протонів до електронів становить 1:2, а для КАН 1:1. Подібні результати одержані на електродах, які модифіковано багаточисельними

вуглецевими нанотрубками [16, 21], йонними рідинами [22], наночастинками металів та їх оксидів [23–26].

Також нами були опрацьовані аналогічні залежності для піків окиснення/відновлення нової редокс-пари ($\Pi_{\text{ox}}-\Pi_{\text{red}}$) для різних барвників (табл. 2). Значення величин кутів нахилу отриманих залежностей свідчать, що у редокс-реакції бере участь еквівалентна кількість протонів та електронів.

Реєстрація та аналіз циклічних вольтамперограм при різній швидкості розгортки потенціалу дає змогу встановити природу сили струму окиснення/відновлення та дає інформацію для розрахунку кількості електронів, коефіцієнта перенесення заряду та гетерогенної константи швидкості перенесення електрону [20]. Для встановлення природи струму нами були побудовані залежності натурального логарифму сили струму окиснення барвника від натурального логарифму швидкості розгортки потенціалу $\ln(i) = f(\ln(v))$, рівняння яких наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Рівняння залежності $\ln(i) = f(\ln(v))$ для азобарвників при їх окисненні на ВПЕ/ β -ЦД та ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ

Table 3

The equation of dependence $\ln(i) = f(\ln(v))$ for azo dyes during their oxidation on CPE/ β -CD and CPE/ SiO_2 -CP-CI

Барвник	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ
ЖЗС	$\ln(i)=0.83\ln(v)-1.5$ ($R^2=0.994$)	$\ln(i)=0.88\ln(v)-2.4$ ($R^2=0.994$)
П4R	$\ln(i)=0.80\ln(v)-1.8$ ($R^2=0.981$)	Немає даних
ТАР	$\ln(i)=0.79\ln(v)+0.15$ ($R^2=0.987$)	$\ln(i)=1.01\ln(v)-1.22$ ($R^2=0.994$)
СЧАС	$\ln(i)=0.86\ln(v)-1.6$ ($R^2=0.996$)	$\ln(i)=1.02\ln(v)-2.62$ ($R^2=0.989$)
КАН	$\ln(i)=0.81\ln(v)-0.16$ ($R^2=0.987$)	$\ln(i)=0.91\ln(v)-2.44$ ($R^2=0.994$)

Як видно з табл. 3, для всіх барвників, як на ВПЕ/ β -ЦД, так і на ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ кут нахилу залежності близький до 1, що свідчить про адсорбційну природу струму окиснення [20]. Виходячи із адсорбційної природи струму, нами була використана модель Лавірона для розрахунку кількості електронів та коефіцієнта перенесення заряду [27, 28]. Відповідно були побудовані та опрацьовані залежності потенціалу окиснення/відновлення від натурального логарифму швидкості розгортки потенціалу ($E_p = f(\ln(v))$). Використовуючи рівняння (2) та приймаючи, що для повністю незворотних систем коефіцієнт перенесення заряду близький до 0.5 розрахована кількість електронів, котрі беруть участь в процесі окиснення барвників (табл. 4):

$$E_{pc} = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \log(v) + \text{const} \quad (2)$$

$$E_{pa} = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log(v) + \text{const}$$

Таблиця 4

Кількість електронів, котрі беруть участь при окисненні азобарвників
на ВПЕ/ β -ЦД та ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ

Table 4

The number of electrons that participate in the oxidation of azo dyes
on CPE/ β -CD and CPE/ SiO_2 -CP-CI

Барвник	Кількість електронів	
	ВПЕ/ β -ЦД	ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-СІ
ЖЗС	2.16 ($\alpha=0.62$)	1.52 ($\alpha=0.49$)
П4R	2.05 ($\alpha=0.56$)	Немає даних
ТАР	1.97	1.63
СЧАС	1.78	1.71
КАН	0.81	1.3

Як видно з табл. 4, для всіх барвників (окрім КАН) кількість електронів, котрі беруть участь у процесі окиснення близьке до 2 для обох електродів.

Як було зазначено вище, при окисненні азобарвників може перебігати паралельно необоротна хімічна реакція. Для підтвердження цього для барвників П4R та ЖЗС побудовані залежності типу $i(I_{\text{red}})/i(I_{\text{ox}}) = f(v)$, які наведені на рис. 4.

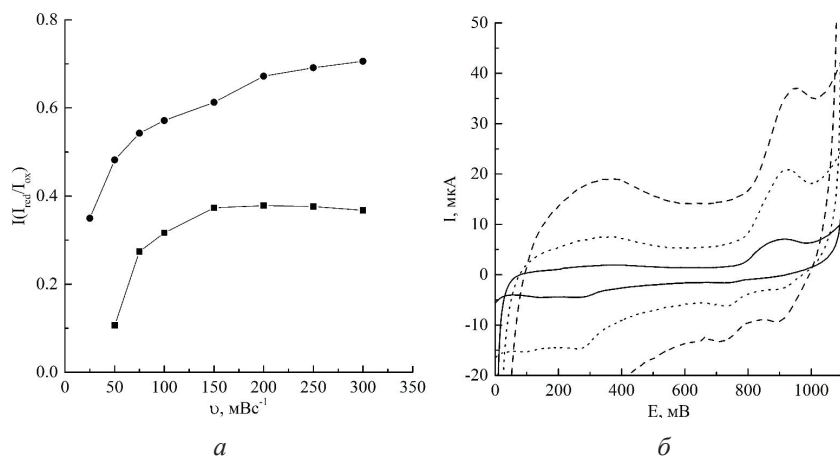


Рис. 4. Залежності відношення сили струму відновлення до сили струму окиснення для Понсо 4R (кружки) та Жовтий «захід сонця» (квадрати) від швидкості розгортки потенціалу (а). Циклічні вольтамперограми розчину Спеціального червоного АС на ВПЕ/ β -ЦД при швидкості 50 mV s^{-1} (суцільна лінія), 150 mV s^{-1} (точкова лінія) та 300 mV s^{-1} (пунктирна лінія) (б).

Fig. 4. Dependences of the ratio of the reduction current to the oxidation current for Ponceau 4R (circles) and Sunset Yellow FCF (squares) on scan rate (a). Cyclic voltammograms of the Allura Res AC solution on CPE/ β -CD at scan rate 50 mV s^{-1} (solid line), 150 mV s^{-1} (dotted line) and 300 mV s^{-1} (dashed line) (b).

Як видно (рис. 4а), співвідношення струмів при збільшенні швидкості розгортки потенціалу також збільшується. Таким чином, можна стверджувати, що швидкість перетворення окисненої форми у відновлену зростає і починає конкурувати зі швидкістю незворотної хімічної реакції. Також слід зауважити, що таке співвідношення більше для П4R, ніж для ЖЗС, а при найнижчій швидкості розгортки потенціалу у П4R зберігається зворотній пік відновлення на відміну від ЖЗС, який майже повністю зникає. Така особливість поведінки при окисненні П4R може свідчити про більшу стабільність його проміжного продукту окиснення. Також при швидкостях розгортки потенціалу більше за 150 мВ/с можна побачити відповідний зворотній пік відновлення СЧАС, що також свідчить про наявність незворотної хімічної реакції за участю продуктів окиснення азобарвників (рис. 4б).

Отже, виходячи з отриманих даних на двох модифікованих ВПЕ, можна дійти висновку, що такі барвники, як ЖЗС, П4R, СЧАС та ТАР окиснюються при участі 1 протону та 2 електронів, натомість окиснення КАН відбувається за участю 1 електрона та 1 протона. Наявність відповідних піків відновлення для ЖЗС та П4R вказує на квазізворотний механізм окиснення, а збільшення співвідношення $i(I_{\text{red}})/i(I_{\text{ox}})$ при збільшенні швидкості розгортки потенціалу може свідчити про наявність незворотної хімічної реакції, тобто окиснення барвників відбувається за EC_{ir} механізмом. Натомість окиснення таких барвників як СЧАС, КАН та ТАР відбувається повністю незворотно. У випадку СЧАС при швидкостях розгортки > 150 мВ спостерігається невеликий пік відновлення, що також підтверджує наявність необоротної хімічної реакції за участю продуктів окиснення барвника.

Для таких барвників як ЖЗС, КАН, СЧАС та П4R після процесу окиснення на послідовних циклічних вольтамперограмах спостерігається утворення нової зворотної редокс-пари, потенціали якої близькі для різних барвників, що може вказувати на структурну подібність цих електроактивних фрагментів. Натомість у випадку ТАР утворення нових редокс-пар не спостерігається, оскільки фрагменти які утворюються після його окиснення, не є електроактивні. Враховуючи викладене вище, можна запропонувати таку схему окиснення азобарвників (рис. 5).

При відновленні ймовірних продуктів окисної деструкції азобарвників утворюються ароматичні аміни (II). Для підтвердження цього, нами була записана низка циклічних вольтамперограм для ЖЗС, КАН, П4R та СЧАС у зворотному напрямку, тобто при їх відновленні (рис. 6).

На прикладі ЖЗС можна побачити, що після відновлення азобарвника також утворюється нова редокс-пара, потенціали якої збігаються з редокс-парою, яка утворюється після окиснення барвника (рис. 6). Таким чином, можна стверджувати, що при окисненні та при відновленні продукти деструкції азобарвників утворюють однакові редокс-пари, що додатково підтверджує ймовірність перебігу окиснення відповідно до запропонованої схеми (рис. 5).

Таким чином, в представлений роботі проаналізовано редокс-поведінку харчових азобарвників (ЖЗС, КАН, ТАР, П4R та СЧАС) на ВПЕ електродах, модифікованих силікагелем з імпрегнованим катіонним ПАР та β -циклодекстрином. На підставі отриманих даних було зроблене припущення, що процес окиснення азобарвників перебігає з деструкцією молекули по азогрупі, а окиснення відбувається за EC_{ir} механізмом, а відтак запропоновано відповідну схему їх окиснення.

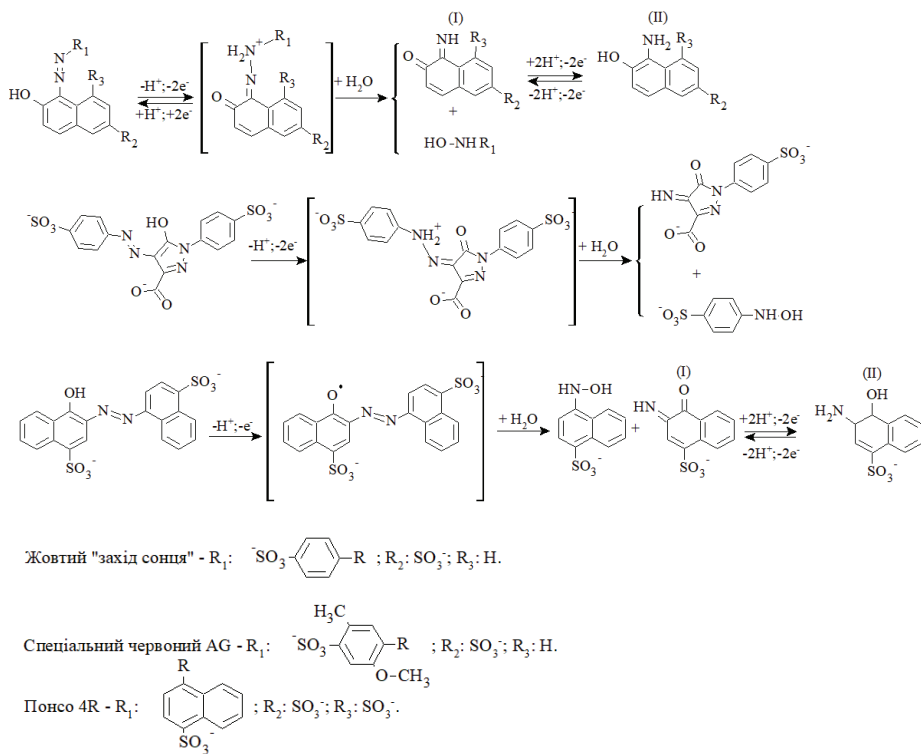


Рис. 5. Ймовірна схема окиснення азобарвників на вугільно-пастовому електроді.

Fig. 5. The proposed scheme of oxidation azo dyes on a carbon-paste electrode.

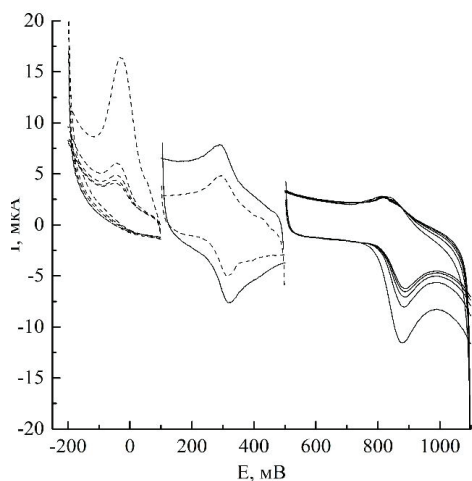


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми розчину Жовтий «захід сонця» після його багатократного (n=5) окиснення (суцільна лінія) та відновлення (пунктирна лінія) на ВПЕ/β-ЦД.

Fig. 6. Cyclic voltammograms of the Sunset Yellow FCF solution after its multiple (n=5) oxidation (solid line) and reduction (dashed line) on CPE/β-CD.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Villaño D., García-Viguera C., Mena P.* Colors: health effects. Encyclopedia of Food and Health. Cambridge, 2015. – P. 265–272 <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-384947-2.00190-2>
2. *European Food Safety Authority.* Refined exposure assessment for azorubine/carmoisine (e 122) // EFSA J. – 2015. – Vol. 13, N3. – P. 1–35. <http://dx.doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4072>.
3. *Bhatt D., Vyas K., Singh S., John P.J., Soni I.* Tartrazine induced neurobiochemical alterations in rat brain sub-regions // Food Chem. Toxicol. – 2018. – Vol. 113. – P. 322–327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2018.02.011>
4. *Imane H., Bellahcen S., Souna F.* A 90 day oral toxicity study of tartrazine, a synthetic food dye, in wistar rats // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. – 2011. – Vol. 3, N3. – P. 159–169.
5. *Gao Y., Li C., Shen J., Yin H., An X., Jin H.* Effect of food azo dye tartrazine on learning and memory functions in mice and rats, and the possible mechanisms involved // J. Food Sci. – 2011. – Vol. 76, N6. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02267.x>
6. *Elbanna K., Sarhan O. M., Khider M., Elmogy M., Abulreesh H. H., Shaaban M. R.* Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats // J. Food Drug Anal. – 2017. – Vol. 25, N3. – P. 667–680. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfda.2017.01.005>
7. *Gooding J.J., Compton R. G., Brennan C. M., Atherton J. H.* The mechanism of the electro-reduction of some azo dyes // Electroanalysis. – 1996. – Vol. 8, N6. – P. 519–523. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140080604>
8. *Bessegato G. G., Brugnera M. F., Zanoni M. V. B.* Electroanalytical sensing of dyes and colorants // Curr. Opin. Electrochem. – 2019. – Vol. 16. – P. 134–142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.008>
9. *Mahale R. S., Shashanka R., Vasanth S., Vinaykumar R.* Voltammetric Determination of Various Food Azo Dyes Using Different Modified Carbon Paste Electrodes // Bio. Res. Appl. Chem. – 2022. – Vol. 12, N4. – P. 4557–4566. <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC124.45574566>
10. *Jampasa S., Siangproh W., Duangmal K., Chailapakul O.* Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages // Talanta. – 2016. – Vol. 160. – P. 113–124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.011>
11. *Zhang Y., Hu L., Liu X., Liu B., Wu K.* Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor // Food Chem. – 2015. – Vol. 166. – P. 352–357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.048>
12. *Nagles E., García-Beltrán O.* Determination of allura red in the presence of cetylpyridinium bromide by square-wave adsorptive stripping voltammetry on a glassy carbon electrode // Anal. Sci. – 2018. – Vol. 34, N10. – P. 1171–1175. <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.17P555>
13. *Zhang J., Zhu H., Wang M., Wang W., Chen Z.* Electrochemical determination of sunset yellow based on an expanded graphite paste electrode // J. Electrochem. Soc. – 2013. – Vol. 160, N8. – P. H459–H462. <http://dx.doi.org/10.1149/2.065308jes>
14. *Akkapinyo C., Subannajui K., Poo-Arporn Y., Poo-Arporn R. P.* Disposable electrochemical sensor for food colorants detection by reduced graphene oxide and methionine film modified screen printed carbon electrode // Molecules. – 2021. – Vol. 26, N8. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26082312>
15. *Yang X., Qin H., Gao M., Zhang H.* Simultaneous detection of Ponceau 4R and Tartrazine in food using adsorptive stripping voltammetry on an acetylene black nanoparticle-modified electrode // J. Sci. Food Agric. – 2011. – Vol. 91, N15. – P. 2821–2825. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.4527>
16. *Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Ortúzar-Salazar P., Squella J. A.* MWCNT-modified electrode for voltammetric determination of Allura Red and Brilliant Blue FCF in isotonic sport drinks // Electroanal. – 2019. – Vol. 31, N5. – P. 883–890. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.201800786>
17. *Chebotarev A., Koicheva A., Bevziuk K., Pliuta K., Snigur D.* Simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in soft drinks on carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride // J. Food Meas. Charact. – 2019. – Vol. 13, N3. – P. 1964–1972. <http://dx.doi.org/10.1007/s11694-019-00115-6>
18. *Pliuta K., Chebotarev A., Pliuta A., Snigur D.* Voltammetric determination of allura red ac onto carbone-paste electrode modified by silica with embedded cetylpyridinium chloride // Electroanal. – 2021. – Vol. 33, N4. – P. 987–992. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202060367>
19. *Chebotarev A. N., Pliuta K. V., Snigur D. V.* Determination of carmoisine onto carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride // Chem. Sel. – 2020. – Vol. 5, N12. – P. 3688–3693. <http://dx.doi.org/10.1002/slct.202000518>

20. Gosser D. K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms –New York, 1994.– P. 197 <http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140070324>
21. Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Squella J. A. Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using mwcnt-modified gces // Sens. Actuators, B – 2017.– Vol. 240.– P. 1257–1264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.135>
22. Li Y., Li Y., Jia L., Li Y., Wang Y., Zhang P., Liu X. A simple sensor based on 1-butylpyridinium hexafluorophosphate@glassy carbon microspheres composites for the quantitative analysis of azo dyes // J. Iran. Chem. Soc.– 2021.– N0123456789. <http://dx.doi.org/10.1007/s13738-021-02375-w>
23. Nagles E., Ceroni M., Hurtado J. Simultaneous detection of tartrazine-sunset yellow in food samples using bioxide/carbon paste microcomposite with lanthanum and titanium // J. Electrochem. Sci. Technol.– 2020.– Vol. 11, N4.– P. 421–429. <http://dx.doi.org/10.33961/jecst.2020.01067>
24. Penagos-Llanos J., García-Beltrán O., Nagles E., Hurtado J. J. A new electrochemical method to detect sunset yellow, tartrazine and thiomersal in a pharmaceutical dose using a carbon paste electrode decorated with molybdenum oxide // Electroanal.– 2020.– Vol. 32, N10.– P. 2174–2182. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.202060008>
25. Cui M., Wang M., Xu B., Shi X., Han D., Guo J. Determination of allura red using composites of water-dispersible reduced graphene oxide-loaded au nanoparticles based on ionic liquid // Int. J. Environ. Anal. Chem.– 2016.– Vol. 96, N12.– P. 1117–1127. <http://dx.doi.org/10.1080/03067319.2016.1243240>
26. Bijad M., Karimi-Maleh H., Farsi M., Shahidi S. A. An electrochemical-amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples // J. Food Meas. Charact.– 2018.– Vol. 12, N1.– P. 634–640. <http://dx.doi.org/10.1007/s11694-017-9676-1>
27. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems // J. Electroanal. Chem.– 1979.– Vol. 101, N1.– P. 19–28. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
28. Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry // J. Electroanal. Chem.– 1974.– Vol. 52, N3.– P. 355–393. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)

Стаття надійшла до редакції 02.08.2022

K. V. Pliuta, D. V. Snigur

Odessa I. I. Mechnikov National University,

Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

TO THE PROBLEM ON THE OXIDATION MECHANISM OF AZO DYES ON MODIFIED CARBON-PASTE ELECTRODES

In the current study, using a carbon-paste electrode modified with β -cyclodextrin oligosaccharide, the oxidation mechanism of some useful food azo dyes as Sunset Yellow FCF, Tartrazine, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R was established. Cyclic voltammetry was used to investigation redox behaviour of studied food azo dyes (Sunset Yellow FCF, Tartrazine, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R). It was established that such dyes as Sunset Yellow FCF and Ponceau 4R are oxidized quasi-reversibly, and such as Tartrazine, Carmoisine and Allura Red AC are completely irreversibly oxidized. It was noted that for all dyes, except Tartrazine, after oxidation on a cyclic voltammogram, a new reversibly redox pair is formed. This may indicate the formation of new electroactive fragments during the oxidation of azo dyes (Sunset Yellow FCF, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R). Based on the conducted studies of the effect of pH and scanning rate on the oxidation potential of studied azo dyes, it was established that 2 electrons and 1 proton participate in the oxidation process for all dyes, except for Carmoisine, for which oxidation takes place with the participation of 1 proton

and 1 electron. Based on the obtained information, as well as using information from our previous studies on the redox behavior of azo dyes (Sunset Yellow FCF, Tartrazine, Allura Red AC, Carmoisine, Ponceau 4R) on carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride cationic surfactant, a scheme for the oxidation of azo dyes was proposed. According to the scheme, oxidation takes place with the participation of an irreversible chemical reaction, which leads to the further rearrangement of bonds with the breaking of the azo group of dyes and the formation of new electroactive fragments.

Key words: carbon-paste electrode, azo dyes, cyclic voltammetry, β -cyclodextrin, adsorption, modification.

REFERENCES

1. Villañó D., García-Viguera C., Mena P. *Colors: Health Effects*. Encyclopedia of Food and Health. Cambridge, 2015, 265–272 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00190->
2. Food E., Authority S., *Refined exposure assessment for Azorubine/Carmoisine (E122)*. EFSA J., 2015, vol. 13, no 3, pp. 1–35. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4072>
3. Bhatt D., Vyas K., Singh S., John P.J., Soni I. *Tartrazine induced neurobiochemical alterations in rat brain sub-regions*. Food Chem. Toxicol., 2018, vol. 113, pp. 322–327. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.02.011>
4. Imane H., Bellahcen S., Souana F. *A 90 Day Oral Toxicity Study of Tartrazine, a Synthetic Food Dye, in wistar rats*. Int. J. Pharm. Pharm. Sci., 2011, vol. 3, no 3, pp. 159–169.
5. Gao Y., Li C., Shen J., Yin H., An X., Jin H. *Effect of Food Azo Dye Tartrazine on Learning and Memory Functions in Mice and Rats, and the Possible Mechanisms Involved*. J. Food Sci., 2011, vol. 76, no 6. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02267.x>
6. Elbanna K., Sarhan O.M., Khider M., Elmogy M., Abulreesh H.H., Shaaban M.R., *Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats*. J. Food Drug Anal., 2017, vol. 25, no 3, pp. 667–680. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.01.005>
7. Gooding J.J., Compton R.G., Brennan C.M., Atherton J.H. *The Mechanism of the Electro-Reduction of some Azo Dyes*. Electroanalysis, 1996, vol. 8, no 6, pp. 519–523. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080604>
8. Bessegato G.G., Brugnera M.F., Zanoni M.V.B. *Electroanalytical sensing of dyes and colorants*. Curr. Opin. Electrochem., 2019, vol. 16, pp. 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.008>
9. Mahale R.S., Shashanka R., Vasanth S., Vinaykumar R. *Voltammetric Determination of Various Food Azo Dyes Using Different Modified Carbon Paste Electrodes*. Bio. Res. Appl. Chem., 2022, vol. 12, no 4, pp. 4557–4566. <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC124.45574566>
10. Jampasa S., Siangproh W., Duangmal K., Chailapakul O. *Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages*. Talanta, 2016, vol. 160, pp. 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.011>
11. Zhang Y., Hu L., Liu X., Liu B., Wu K. *Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor*. Food Chem., 2015, vol. 166, pp. 352–357. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.048>
12. Nagles E., García-Beltrán O. *Determination of Allura Red in the presence of cetylpyridinium bromide by square-wave adsorptive stripping voltammetry on a glassy carbon electrode*. Anal. Sci., 2018, vol. 34, no 10, pp. 1171–1175. <https://doi.org/10.2116/analsci.17P555>
13. Zhang J., Zhu H., Wang M., Wang W., Chen Z. *Electrochemical Determination of Sunset Yellow Based on an Expanded Graphite Paste Electrode*. J. Electrochem. Soc., 2013, vol. 160, no 8, pp. H459–H462. <https://doi.org/10.1149/2.065308jes>
14. Akkapinyo C., Subannajui K., Poo-Arporn Y., Poo-Arporn R.P. *Disposable electrochemical sensor for food colorants detection by reduced graphene oxide and methionine film modified screen printed carbon electrode*. Molecules, 2021, vol. 26, no 8. <https://doi.org/10.3390/molecules26082312>
15. Yang X., Qin H., Gao M., Zhang H. *Simultaneous detection of Ponceau 4R and tartrazine in food using adsorptive stripping voltammetry on an acetylene black nanoparticle-modified electrode*. J. Sci. Food Agric., 2011, vol. 91, no. 15, pp. 2821–2825. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4527>

16. Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Ortúzar-Salazar P., Squella J.A. *MWCNT-modified Electrode for Voltammetric Determination of Allura Red and Brilliant Blue FCF in Isotonic Sport Drinks*. *Electroanal.*, 2019, vol. 31, no 5, pp. 883–890. <https://doi.org/10.1002/elan.201800786>
17. Chebotarev A., Koicheva A., Bevziuk K., Pliuta K., Snigur D. *Simultaneous determination of Sunset Yellow and Tartrazine in soft drinks on carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride*. *J. Food Meas. Charact.*, 2019, vol. 13, no 3, pp. 1964–1972. <https://doi.org/10.1007/S11694-019-00115-6>
18. Pliuta K., Chebotarev A., Pliuta A., Snigur D. *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*. *Electroanal.*, 2021, vol. 33, no 4, pp. 987–992. <https://doi.org/10.1002/ELAN.202060367>
19. Chebotarev A.N., Pliuta K.V., Snigur D.V. *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*. *Chem. Sel.*, 2020, vol. 5, no 12, pp. 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202000518>
20. Gosser D.K. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York, 1994, 197 p. <https://doi.org/10.1080/00945719408001398>
21. Sierra-Rosales P., Toledo-Neira C., Squella J.A. *Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using MWCNT-modified GCEs*. *Sens. Actuators, B*, 2017, vol. 240, pp. 1257–1264. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.135>
22. Li Y., Li Y., Jia L., Li Y., Wang Y., Zhang P., Liu X. *A simple sensor based on 1-butylpyridinium hexafluorophosphate@glassy carbon microspheres composites for the quantitative analysis of azo dyes*. *J. Iran. Chem. Soc.*, 2021, no 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02375-w>
23. Nagles E., Ceroni M., Hurtado J. *Simultaneous detection of tartrazine-sunset yellow in food samples using bioxide/carbon paste microcomposite with lanthanum and titanium*. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2020, vol. 11, no 4, pp. 421–429. <https://doi.org/10.33961/jecst.2020.01067>
24. Penagos-Llanos J., García-Beltrán O., Nagles E., Hurtado J.J. *A New Electrochemical Method to Detect Sunset Yellow, Tartrazine and Thiomersal in a Pharmaceutical Dose Using a Carbon Paste Electrode Decorated with Molybdenum Oxide*. *Electroanal.*, 2020, vol. 32, no 10, pp. 2174–2182. <https://doi.org/10.1002/elan.202060008>
25. Cui M., Wang M., Xu B., Shi X., Han D., Guo J. *Determination of allura red using composites of water-dispersible reduced graphene oxide-loaded Au nanoparticles based on ionic liquid*. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2016, vol. 96, no 12, pp. 1117–1127. <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1243240>
26. Bijad M., Karimi-Maleh H., Farsi M., Shahidi S.A. *An electrochemical-amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples*. *J. Food Meas. Charact.*, 2018, vol. 12, no 1, pp. 634–640. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9676-1>
27. Laviron E. *General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems*. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, vol. 101, no 1, pp. 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
28. Laviron E. *Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry*. *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 52, no 3, pp. 355–393. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)

УДК 004.352:543.422.7

І. І. Желтвай¹, Є. В. Тимухін¹, Р. Є. Хома^{2,3}, С. В. Водзінський^{2,3}¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна
email: zselvay@i.ua²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна³Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса

ВИКОРИСТАННЯ ОФІСНОГО СКАНЕРУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЦИФРОВИХ ЗОБРАЖЕНЬ ОБ'ЄКТІВ АНАЛІЗУ ТА КОМП'ЮТЕРНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ КОЛІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Розглянуто деякі методичні питання отримання цифрових зображень поверхонь об'ємних об'єктів (рідини, тверді тіла, порошки) за допомогою офісного сканеру з їх подальшою обробкою в графічному редакторі з метою визначення колірних характеристик.

Ключові слова: сканер, цифрові зображення, кольориметричні визначення,

Вимірювання аналітичного сигналу в спектроскопічних методах аналізу засноване на визначенні амплітудних характеристик оптичного випромінювання після його взаємодії з об'єктом аналізу. Основними інформативними параметрами при цьому служать такі характеристики, як оптична густина, коефіцієнт дифузного відбиття, інтенсивність люмінесценції і т. д. Останнім часом в практику аналітичної хімії входить хімічна кольориметрія, заснована на вимірюванні інтегральних характеристик кольору (координати кольору в різних системах, світлота та насиченість кольору, жовтизна, колірний тон і інші). Цей метод дозволяє як розрізняти спектрально близькі речовини, так і отримувати додаткові відомості про них. Метод досить інформативний і сфера його застосування постійно розширюється [1–3].

У зв'язку з розвитком експрес-методів аналізу з візуальним детектуванням виникає завдання визначення вмісту речовини за сумарною зміною кольору тест-зразка, яке дозволяють вирішити кольориметричні системи, максимально наближені за своїми характеристиками до людського зору. Математичний опис кольору в кольориметрії базується на тому принципі, що будь-який колір можна представити у вигляді суміші (суми) певних кількостей трьох лінійно незалежних кольорів. Кольори, як сукупність тривимірних векторів, можна геометрично уявити в просторі, яке називається колірним. У більшості випадків використовують координати кольору досліджуваного зразка в колірній системі RGB, яка утворена трьома основними кольорами – червоним (Red), зеленим (Green) і синім (Blue). Існують інші системи, такі, як CMYK, LAB, HSB, кожна з яких оптимізована для вирішення певного кола завдань, що виникають при кількісному представленні кольору. Відзначимо, що вибір трьох основних кольорів, які задають систему вимірюван-

ня, не має принципового значення для вирішення кольориметричних завдань. Слід брати ту систему, яка для даного випадку найбільш зручна.

На першому етапі розвитку кольориметрії кольірні характеристики розраховували на основі спектрів поглинання або дифузного відбиття з використанням функцій додавання кольорів, що лежать в основі рівняння Грасмана [4–6]. Потім, з розвитком приладової бази, з'явилися фотометри, зазвичай великогабаритні та коштовні, що дозволяли безпосередньо вимірювати кольориметричні функції. З поширенням цифрової фотографії, настільних сканерів і комп'ютерних програм обробки кольорового зображення з'явився швидкий і об'єктивний спосіб оцінки кольорних характеристик забарвлених зразків, що відкриває перспективу застосування кольориметрії в хімічному аналізі різних об'єктів за відсутності приладового забезпечення або з мінімальним його застосуванням [7–8]. Отриманий за допомогою цифрового фотоапарату [9], кіно- або відеокамери [10–12] або сканеру [13–23] файл зображення обробляється графічним редактором. Таким чином, процес кольориметричного аналізу розбивається на дві частини: отримання якісного цифрового зображення об'єкту, що аналізується, та обробка отриманого файлу в графічному редакторі. Під якістю зображення в даному випадку мається на увазі рівномірно залита кольором вимірювана поверхня.

При використанні фото- або кінозйомки виникають суттєві незручності, пов'язані зі стандартизацією освітлення і взаємного розташування камери і об'єкта дослідження. У даній роботі показана перспективність використання настільного офісного сканеру в якості аналітичного приладу, придатного для оцінки кольорних характеристик забарвлених об'єктів непланарної форми, а також порошків і рідин.

Звичайний офісний планшетний сканер призначений для отримання цифрових файлів зображень двовимірних об'єктів (в основному поліграфічної продукції), тому він без особливих проблем може бути пристосований для фіксації зображень пластинок тонкошарової хроматографії [13, 15, 16, 18], кольорних тест-шкал на папері або інших плоских носіях [10, 14]. Відзначимо, що офісний сканер успішно використовується як науковий інструмент у різних областях науки, наприклад, для вимірювання площ фрагментів рослин [24], сканування ямкових планшетів [25–27], поверхонь мінералів [28], проте методичні питання щодо сканування розчинів, порошків, поверхонь лікарських форм у науковій літературі практично не обговорюються.

Суттєвим обмеженням використання офісного сканеру при вимірюванні кольору об'ємних об'єктів є спотворення результатів через попадання стороннього світла (кришка сканера відкрита). Частково зняти цю проблему можна використовуючи трафарет з білого паперу, який розташований безпосередньо на склі сканеру (рис. 1). Для цього, за допомогою стандартного набору свердел для пробок, в аркуші білого паперу вирізаються отвори різного діаметру, які обмежують площу сканування. Поверхня трафарету одночасно служить вихідної міткою для характеристики білого кольору (наприклад 250 RGB). Використання трафарету також істотно усуває відхилення кольору на кромках об'єкту сканування, пов'язане з відблисками і тінню від поверхні, що відбиває в результаті руху лампи. Особливо це актуально при скануванні поверхні таблеток, що мають опуклу форму [17]. У фармацевтичній хімії оцінка кольору таблеток може бути використана для технологічного контролю оптимальної товщини кольорової оболонки,

яка впливає на її кольорові характеристики. Також представляє інтерес контроль зміни кольору таблеток в процесі зберігання, визначення ефективної концентрації стабілізатора і т. п.

Для отримання кольориметричних характеристик забарвлених рідин можна використовувати кювети від універсального фотометру ФМ [29]. Для зручності розташування на горизонтальній площині вони мають розширену плоску підставку. Світловий потік проходить через ці кювети від низу до верху, тому товщина їх шару обмежується кришками. З цього набору оптимальними виявилися кювети з рівнем рідини висотою 1 см (рис. 1). Кювети повинні бути заповнені розчином таким чином, щоб при розгляданні зверху під кришкою не спостерігалось бульбашок повітря. Необхідно ретельно стежити за чистотою поверхонь дна і кришки кювети. Найменші сліди від висохлих крапель рідини можуть істотно спотворювати результат вимірювань. Верхня сторона кришки кювети накривається білим папером, а вся робоча поверхня сканеру – щільною тканиною з не відбиваючого матеріалу.

Сканування порошків зручно проводити, поміщаючи їх в спеціальний контейнер, виготовлений з двох смужок скотчу [30]. Для цього на скотч завширшки 45 мм наклеюють трафарет з білого паперу з пробитим отвором діаметром 1–2 см. Поверхню отвору рівномірно покривають досліджуванним порошком (50–80 мг) і заклеюють зверху другою смужкою скотчу. Зовнішній вигляд такого контейнера з порошком наведено на рис. 1.

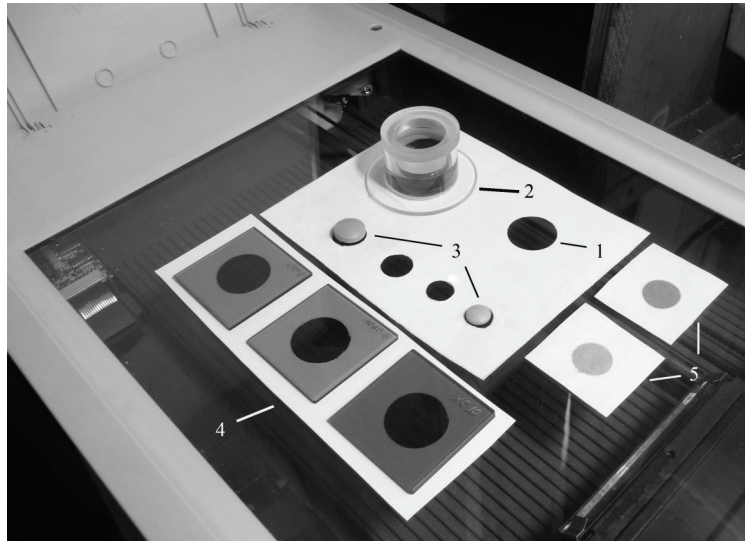


Рис. 1. Розташування різних об'єктів на поверхні сканера: 1 – паперовий трафарет із отворами, 2 – кювета з рідиною, 3 – таблетки, 4 – кольорові стекла, 5 – контейнери з порошками.

Fig. 1. Location of various objects on the surface of the scanner: 1 – paper stencil with holes, 2 – cuvette with liquid, 3 – tablets, 4 – colored glasses, 5 – containers with powders.

Зчитування інформації в графічному редакторі

В даний час багато графічних редакторів мають в своєму арсеналі можливість визначення кольориметричних параметрів як зображення у цілому, так і окремих пікселів, з яких воно складається. Графічний редактор – це потужний інструмент обробки цифрових зображень, який володіє множиною функцій і можливостей, для освоєння яких необхідні значні витрати часу і зусиль. Нижче наведено опис процедури, що дозволяє легко і швидко освоїти навички отримання інформації, що цікавить хіміка-аналітика.

На рис. 2 наведено зовнішній вигляд монітора після відкриття файлу зображення в графічному редакторі Photoshop CS3. У наведеному прикладі саме зображення представляє собою трафарет з білого паперу з двома отворами, накритими кюветами з розчинами різних концентрацій і позначено на рис. 2 як робоча область (1). Головним інструментом для «вимірів» є плаваюча палітра (2), що містить вкладки Навігатор, Гістограма і Інфо.

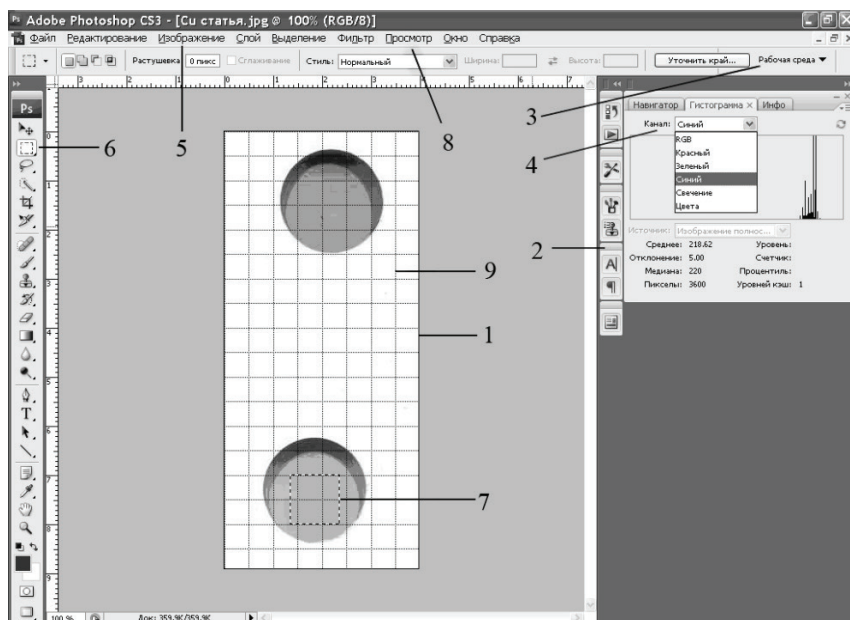


Рис. 2. Інтерфейс графічного редактора Adobe Photoshop CS3 із відсканованим зображенням кювет, що містять розчини CuSO_4 різної концентрації.

1 – робоча область; 2 – плаваюча палітра; 3 – випадаюче меню включення палітр; 4 – випадаюче меню списку каналів; 5 – випадаюче меню вибору колірної моделі; 6 – інструменти виділення; 7 – виділена область; 8 – випадаюче меню зображення сітки; 9 – сітка.

Fig. 2. Adobe Photoshop CS3 graphic editor interface with a scanned image of cuvettes containing CuSO_4 solutions of different concentrations.

1 – working area; 2 – floating palette; 3 – drop-down menu for enabling palettes; 4 – drop-down menu of the list of channels; 5 – drop-down menu for choosing a color model; 6 – selection tools; 7 – selected area; 8 – drop-down menu of the grid image; 9 – grid.

У цій палітрі відображаються дані про колір, координати і розміри окремих точок (пікселів) або виділених областей зображення. Таких плаваючих палітр декілька і їх можна включити – виключити у випадяючому меню «Робоче середовище» (3) вибравши режим «Робоче середовище за замовчуванням». Для настройки зовнішнього виду палітри служать команди, які викликаються за допомогою управляючої кнопки трикутного виду.

Основну інформацію про зображення отримують зчитуванням значень рядків Середнє, Відхилення, Медіана і Пікселі, розташованих у вкладці Гістограма. Ці значення міняються, в залежності від того, який канал обраний у випадяючому меню (4). У свою чергу, назви каналів також змінюються, в залежності від обраної колірної моделі. За замовчуванням, при кожному відкритті програми, назви каналів відображаються в колірній моделі RGB. Для вибору іншої колірної моделі (СМΥК, Lab і т.д.) використовують меню, що випадає Зображення (5) → Режим. Список каналів починається з композитного, де свій внесок в тоновий розподіл вносять всі колірні канали. Його назва збігається з ім'ям колірної моделі. Потім слідує список основних каналів обраної колірної моделі, для кожного з яких зчитують значення в рядку «Середнє». У ньому вказується середньозважений рівень яскравості пікселів зображення, яке виходить шляхом множення кожного рівня яскравості на число пікселів даного рівня, а потім ділиться на загальне число рівнів яскравості. Чим вище середньозважене значення, тим вище світлота зображення. У рядку «Відхилення» вказується статистичне (середньоквадратичне) відхилення рівнів тонів. Чим більше відхилення, тим вище контрастність знімка.

Сказане вище стосується до всієї робочої області (1) в цілому. Нас же цікавлять колірні характеристики кольорової плями, залишеної кюветою з її вмістом. Тому на поверхні плями необхідно виділити певну область і тоді підсумовування рівнів пікселів буде здійснюватися тільки в межах цієї області. Для виділення частини зображення використовують інструмент «Область» (6), розташований у верхній частині панелі інструментів (8). Виділена область відображається на екрані у вигляді рамки з «маршу мурашок» (9). Цю рамку можна переміщати в будь-яке місце робочої поверхні, навівши на неї курсор і утримуючи лівою кнопкою миші.

Зазвичай виділяють овальну область [16, 17, 19], але це не дуже зручно, коли необхідно виділяти площі однакового розміру. Ми рекомендуємо прямокутне виділення, використовуючи додатково команду «Сітка», яка дозволяє виділяти ділянки заданої площі і точно розміщувати їх на робочій області. Команда «Показати сітку» міститься в меню «Перегляд» (10) і при її включенні відображає над зображенням цілу сітку направляючих (11). Команда «Прив'язати до сітки» дозволяє при виділенні квадратної області зробити так, щоб контур виділення проходив по лініях сітки, як ніби притягнутий до них магнітом. Це дозволяє будувати квадрати однакової площі, значення якої можна контролювати на панелі (2) в рядку Пікселі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як модельні в роботі використовували розчини солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з концентраціями 46, 60 і 63 г/л, відповідно. Ці розчини використовув-

ють у Державній фармакопеї України в якості вихідних для отримання еталонів кольоровості [31]. Їх спектри поглинання перекривають майже весь видимий інтервал довжин хвиль, тому вони зручні для тестування. Прийоми сканування поверхні тривимірних об'єктів відпрацьовували на комерційних таблетках лікарських препаратів різних виробників.

Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі Lambda 9 PerkinElmer. Спектри дифузного відбиття порошків записували на тому ж приладі з використанням скануючої сфери B013–9941. У роботі використовували сканер HP scanjet 2200с. Сканували в програмі HP PrecisionScan LTX 1.2. Роздільна здатність, чіткість зображення – висока, максимальна глибина пікселя, зниження шуму – включено, час світіння лампи – збільшено, глибина кольору – 16 біт. Рівень темного – 0, світлого – 255 Од. Перевірка передачі кольору сканера проводилася щодо відповідності результату сканування еталонних зразків білого, червоного і чорного кольорів ($R = 255, G = 255, B = 255$), ($R = 255, G = 0, B = 0$), ($R = 0, G = 0, B = 0$) відповідно. Помилка вимірювання кольору $\epsilon, \%$: 0,00, 0,12, 0,04 відповідно. Для отримання колориметричних параметрів використовували програму Adobe Photoshop CS3.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 3 наведені концентраційні залежності колориметричних параметрів розчинів FeCl_3 (а), CoCl_2 (б) і CuSO_4 (в) різних концентрацій, представлених в кольірній системі RGB. Видно, що із збільшенням концентрації розчину, що супроводжується зростанням оптичної густини, спостерігається зменшення світлоти деяких каналів, викликане зменшенням частки білого в кольорі розчину. У кольірній системі RGB до найбільш сильної зміни схильні канали, які є доповнюючими (субстративними) до кольору розчину: канал В для FeCl_3 , канал Г для CoCl_2 , канал R для CuSO_4 , а в системі CMYK канали, що збігаються (атракативні) з кольором розчину: жовтий, пурпурний, блакитний для FeCl_3 , CoCl_2 і CuSO_4 відповідно. Для кольірної системи Cielab зміни інтенсивності каналів (а) і (б) не настільки значні, а для каналу «світлота» спостерігається істотний розкид результатів. Залежність інтенсивності каналу – концентрація розчину має експонентний характер і в разі каналів G (RGB) і пурпурний (CMYK) описується спадаючою експонентою першого порядку:

$$Y = A \cdot e^{-C},$$

де A , θ – параметри регресійного рівняння, що описують розташування і форму кривої, Y – інтенсивність сигналу, що змінюється в інтервалі від 0 до 255, C – концентрація розчину, мг/мл.

Експонентні залежності в координатах інтенсивність каналу – концентрація розчину переводили в лінійні:

$$(\ln Y - \ln A) / t = C.$$

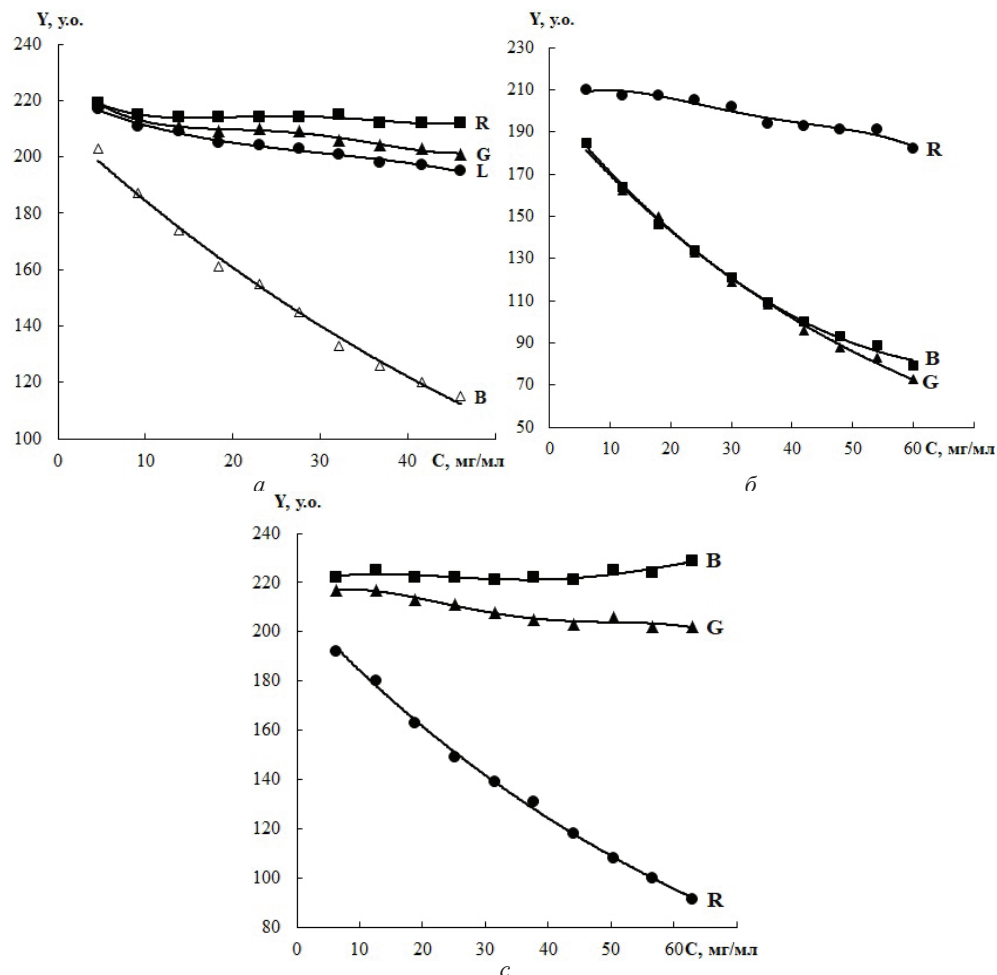


Рис. 3. Кольориметричні параметри розчинів FeCl₃ (а), CoCl₂ (б) і CuSO₄ (в) у системі RGB.

Fig. 3. Colorimetric parameters of FeCl₃ (a), CoCl₂ (b) and CuSO₄ (c) solutions in the RGB system.

Межі виявлення розраховували за формулою $C_{\min} = 3s_{\text{контр}}/\text{tga}$, де $\text{tga} = 1/t$, де $s_{\text{контр}}$ – стандартне відхилення величини $\ln(A/Y)$ для контрольного досліджу.

Порівняння метрологічних характеристик вказує на те, що за допомогою сканеру і цифрової обробки зображень можна визначати концентрацію розчину хлориду кобальту (в зазначеному інтервалі концентрацій) з такою ж точністю, як і за допомогою фотометрії. Дані наведені в таблиці, а зіставлення з фотометричними даними наведено на рис. 4.

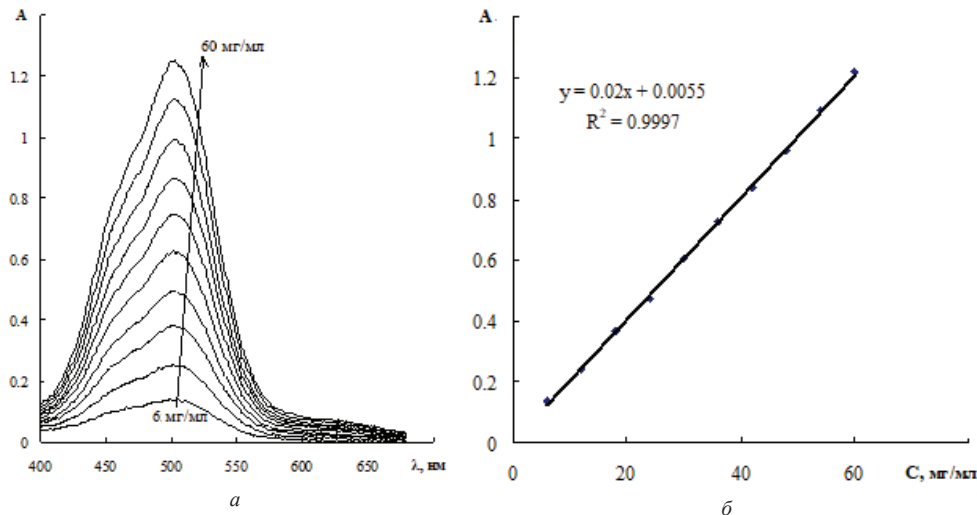


Рис. 4. Спектри поглинання водних розчинів CoCl_2 різної концентрації (а) і градувальний графік при $\lambda=510$ нм (б). $C_{\text{CoCl}_2} = 6\text{--}60$ мг/мл; $l = 1$ см.

Fig. 4. Absorption spectra of aqueous CoCl_2 solutions of different concentrations (a) and graduation graph at $\lambda=510$ nm (b). $C_{\text{CoCl}_2} = 6\text{--}60$ mg/ml; $l = 1$ cm.

Таблиця

Рівняння апроксимуючих кривих для кольорних каналів розчинів

Table

Equations of approximating curves for color channels of solutions

Розчин, що аналізується	Колірний канал (колірна система)	Рівняння апроксимуючої кривої	R^2
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	B(RGB) Жовтий (CMYK)	$Y=211.69e^{-0.0138C}$	0.9937
		$(\ln Y - \ln 211.69)/-0.0138 = 0.998C - 0.0007$	0.9937
		$-\lg Y/255 = 0.0006C + 0.0808$	0.9937
		$Y=213.29e^{-0.0184C}$	0.9936
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	G(RGB) Пурпурний (CMYK)	$Y=200.71e^{-0.017C}$	0.9966
		$Y=207.35e^{-0.0244C}$	0.977
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	R (RGB) Блакитний(CMYK)	$Y=210.13e^{-0.0131C}$	0.9981
		$Y=197.5e^{-0.0112C}$	0.9918

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримання та аналіз цифрових зображень аналітів можна розглядати як недорогу заміну спектрофотометрії, цілком порівнянну з нею за точністю та правильністю визначень в певному інтервалі концентрацій. Впровадження цього прийому у навчальний процес допоможе краще зрозуміти принципи поглинання світла та кольорознавства. Метод можна зробити портативним для аналізу результатів у віддаленій місцевості за допомогою сканера, що живиться від генератора або акумуляторної батареї.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // *Успехи химии.*— 2001.— Т. 70, № 5.— С. 411–428.
2. *Химченко С.В., Эспериандова Л.П.* Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе.— Москва: LAMBERTAR, 2014.— 210 с.
3. *Чеботарев А.Н., Снугур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С.* Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) // *Методы и объекты химич. анализа.*— 2014.— Т. 9, № 1–2.— С. 4–11.
4. *Bosch E., Casassas E., Izquierdo A., Roses M.* Color Changes in Screened Indicators // *Anal. Chem.*— 1984.— Vol. 56, N8.— P. 1422–1428. <https://doi.org/10.1021/ac00272a049>
5. *Roses M.* Evaluation of colour changes indicators: the SPERCOLOR program // *Anal. Chim. Acta.*— 1988.— Vol. 204.— P. 311–322. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86368-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86368-0)
6. *Морозко С.А., Кузнецова О.В., Иванов В.М.* Цветовые измерения при определении констант диссоциации аналитических органических реагентов // *Журн. аналит. химии.*— 1997.— Т. 52, № 11.— С. 1146–1151.
7. *Capitan-Vallvey L.F., Lopez-Ruiz N., Martinez-Olmos A., Eranas M.M., Palma A.J.* Recent Developments in Computer Vision-Based Analytical Chemistry: A Tutorial Review // *Anal. Chim. Acta.*— 2015.— Vol. 899.— P. 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
8. *Аяри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе // *Журн. аналит. химии.*— 2017.— Т. 72, № 11.— С. 963–977.
9. *Аяри В.В., Дмитриенко С.Г.* Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана // *Журн. аналит. химии.*— 2008.— Т. 63, № 6.— С. 581–588.
10. *Буданцев А.Ю.* Фотометрическое определение веществ в бумажных матрицах с использованием цифровой регистрации изображений в проходящем свете // *Журн. аналит. химии.*— 2004.— Т. 59, № 8.— С. 791–795.
11. *Gaiao E.N., Martins V.L., Lyra W.S., Almeida L.F., Silva E.C., Araujo M.C.U.* Digital image-based titrations // *Anal. Chim. Acta.*— 2006.— Vol. 570.— P. 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.048>
12. *Aghanouri A., Amirshahi S.H., Agahian F.* Estimation of the Concentration of Dyes in Clear Solutions Using a Digital Camera // *Anal. Sci.*— 2010.— Vol. 26.— P. 101–106. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.101>
13. *Герасимов А.В.* Качественная и количественная интерпретация тонкослойных хроматограмм синтетических пищевых красителей в условиях неполного разделения // *Журн. аналит. химии.*— 2000.— Т. 55, № 12.— С. 1292–1297.
14. *Kompany-Zareh M., Mansourian M., Ravaei F.* Simple method for colorimetric spot-test quantitative analysis of Fe(III) using a computer controlled hand-scanner // *Anal. Chim. Acta.*— 2002.— Vol. 471, N1.— P. 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00871-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00871-1)
15. *Герасимов А.В.* Применение цветной компьютерной обработки хроматограмм при ТСХ-анализе тартразина // *Журн. аналит. химии.*— 2003.— Т. 58, № 3.— С. 241–243.
16. *Малявина В.В.* Применение программных средств визуализации и обработки данных ТСХ-анализа при производстве фосфолипидных продуктов // *Фармация.*— 2003.— № 2.— С. 26–30.
17. *Гаврилов А.М., Залуккина И.В., Конева Л.А., Бахарев В.П., Петров А.Ю.* Экспресс метод оценки цвета таблеток // *Хим.-фарм. журн.*— 2003.— Т. 37, № 5.— С. 54–56.
18. *Герасимов А.В.* Применение программной обработки сканированных изображений хроматограмм в количественной планарной хроматографии // *Журн. аналит. химии.*— 2004.— Т. 59, № 4.— С. 392–397.
19. *Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н.* Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ // *Журн. аналит. химии.*— 2004.— Т. 59, № 2.— С. 119–124.
20. *Дмитриенко С.Г., Аяри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А.* Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий // *Вестн. МГУ. Сер. Химия.*— 2004.— Т. 45, № 2.— С. 131–138.
21. *Маслова Н.В., Коренман Я.И., Суханов П.Т., Хрипушин В.В.* Экстракционно-цветометрическое определение ванилинов в водных средах // *Аналитика и контроль.*— 2011.— Т. 15, № 2.— С. 233–237.
22. *Аяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана // *Вестн. МГУ. Сер. Химия.*— 2011.— Т. 52, № 1.— С. 36–42.

23. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Mykhailova T.V. The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide. // Укр. хім. журн. – 2022. – Т. 87, № 1. – С. 35–48. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
24. Femat-Diaz A., Vargas-Vazquez D., Huerta-Manzanilla E., Rico-Garcia E., Herrera-Ruiz G. Scanner image methodology (SIM) to measure dimensions of leaves for agronomical applications // African J. Biotech. – 2011. – Vol. 10, N10. – P. 1840–1847. <https://doi.org/10.5897/AJB10.2293>
25. Jansen S., Kriegesmann B., Brenig B. Emulation of an ELISA Reader and Quantitative Image Analysis Using the Computer Program Digital-OD // BioTech. – 1988. – Vol. 24, N6. – P. 998–1001. <https://doi.org/10.2144/98246bc02>
26. Vellemann S.G. Quantifying immunoblots with a digital scanner // BioTech. – 1995. – Vol. 18, N6. – P. 1056–1058.
27. Shea T.B. An inexpensive densitometric analysis system using a Macintosh(TM) computer and a desktop scanner // BioTech. – 1994. – Vol. 16, N6. – P. 1126–1128.
28. Tarquini S., Armienti P. Quick determination of crystal size distributions of rocks by means of a color scanner // Image Anal. Stereol. – 2003. – Vol. 22, N1. – P. 27–34. <https://doi.org/10.5566/ias.v22.p27-34>
29. Пешкова В.М., Громова М.И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. – М.: МГУ, 1965. – С. 122.
30. Патент України на корисну модель UA100092, МПК C09J 7/00. Плівкова кювета для реєстрації оптичних характеристик порошкоподібних зразків. Желтвай О.І., Желтвай І.І. – № u201500145; заявл. 12.01.2015, опубл. 10.07.2015, бюл. № 13.
31. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний центр» – 1-ше вид. – Харків: PIPEГ, 2001. – Доп. 1. – 2004. – 520 с.

Стаття надійшла до редакції 23.06.2022

I. I. Zheltvay¹, E. V. Timukhin¹, R. E. Khoma^{2,3}, S. V. Vodzinskii^{2,3}

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfka Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine email: zselvtay@i.ua

²I. I. Mechnikov Odessa National University, 2, Dvoryanska Str., 65026, Odessa, Ukraine,

³Physico-Chemical Institute for the Protection of the Environment and Human of MES of Ukraine and NAS of Ukraine, st. Preobrazhenskaya 3, Odessa, 65082, Ukraine

OFFICE SCANNER USE FOR OBTAINING ANALYSIS OBJECTS DIGITAL IMAGES AND THEIR COLOR CHARACTERISTICS COMPUTER DETERMINATION

Recently, the practice of analytical chemistry has included the method of chemical chromaticity, based on the measurement of the integral characteristics of the color reflected from the surface of the analyte and which makes it possible to distinguish between spectrally close substances. With the spread scanners and computer programs for color image processing, a fast and objective method for assessing the color characteristics of colored samples has appeared, opening up the prospect of using chemical chromaticity in the chemical analysis of various objects in the absence of special spectrophotometric equipment or with minimal use of it. Thus, the process of chemical chromaticity analysis is divided into two parts: obtaining a high-quality digital image of the analyzed object and processing the resulting file in a graphics editor.

The article describes in detail the methodological issues of scanning solutions, powders, surfaces of dosage forms using an office scanner and processing the resulting digital images in a graphics editor. On the example of model samples, standard solutions of salts $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, it is shown that in the range of 6–60 g/l their concentrations can be determined with sufficient accuracy as with using its absorption spectra (registered on a Lambda 9 PerkinElmer spectrophotometer) or spectra of diffuse reflection (on the same instrument using a scanning sphere B013–9941), and when using an desktop scanner HP scanjet 2200c with HP PrecisionScan LTX 1.2 software, followed by digital processing of

the scan in Photoshop CS3. Acquisition and analysis of digital images of analytes can be considered as an inexpensive replacement for spectrophotometry in a certain interval of concentrations, comparable with it in terms of accuracy and reliability of determinations. The introduction of this technique into the educational process makes it possible to increase the efficiency of teaching students when mastering the skills of converting color characteristics into optical density values and to better understand the principles of the science of color and light absorption. The method can be made mobile for analysis of results in remote areas using a portable scanner powered by battery.

Keywords: hand-scanner, digital images, colourimetric detection

REFERENCES

1. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. Russ. Chem. Rev., 2001, vol. 70, no 5, pp. 411–428. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05ABEH000636>
2. Khimenko S.V., Eksperiandova L.P. *Colorimetry in instrumental and visual test analysis*. Moscow, Lambertap, 2014, 210 p. (in Russian)
3. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevzuk K.V., Efimova I.S. *The trends analysis of chemical chromaticity method evolution*. Methods Objects Chem. Anal., 2014, vol. 9, no 1–2, pp. 4–11. (in Russian)
4. Bosch E., Casassas E., Izquierdo A., Roses M. *Color Changes in Screened Indicators*. Anal. Chem., 1984, vol. 56, no 8, pp. 1422–1428. <https://doi.org/10.1021/ac00272a049>
5. Roses M. *Evaluation of colour changes indicators: the SPERCOLOR program*. Anal. Chim. Acta., 1988, vol. 204, pp. 311–322. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)86368-0](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)86368-0)
6. Morozko S.A., Kuznetsova O.V., Ivanova V.M. *Color measurements in the determination of analytical organic reagents dissociation constants*. J. Anal. Chem., 1997, vol. 52, no 11, pp. 1146–1151. (in Russian)
7. Capitan-Vallvey L.F., Lopez-Ruiz N., Martinez-Olmos A., Eranas M.M., Palma A.J. *Recent Developments in Computer Vision-Based Analytical Chemistry: A Tutorial Review*. Anal. Chim. Acta., 2015, vol. 899, pp. 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
8. Apyari V.V., Gorbunova M.V., Isachenko A.I., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. *Use of household color-recording devices in quantitative chemical analysis*. J. Anal. Chem., 2017, vol. 72, no 11, pp. 1127–1137. <https://doi.org/10.1134/S106193481711003X>
9. Apyari V.V., Dmitrienko S.G. *Using a digital camera and computer data processing for the determination of organic substances with diazotized polyurethane foams*. J. Anal. Chem., 2008, vol. 63, no 6, pp. 530–537. <https://doi.org/10.1134/S1061934808060038>
10. Budantsev A. Yu. *Photometric Determination of Compounds in Paper Matrices Using Digital Imaging Technique and Transmitted Light Images*. J. Anal. Chem., 2004, vol. 59, no 8, pp. 703–707.
11. Gaiao E.N., Martins V.L., Lyra W.S., Almeida L.F., Silva E.C., Araujo M.C.U. *Digital image-based titrations*. Anal. Chim. Acta., 2006, vol. 570, pp. 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.048>
12. Aghanouri A., Amirshahi S.H., Agahian F. *Estimation of the Concentration of Dyes in Clear Solutions Using a Digital Camera*. Anal. Sci., 2010, vol. 26, pp. 101–106. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.101>
13. Gerasimov A.V. *Qualitative and Quantitative Treatment of Thin-Layer Chromatograms of Incompletely Separated Synthetic Food Colors*. J. Anal. Chem., 2000, vol. 55, no 12, pp. 1161–1165. <https://doi.org/10.1023/A:1026615120365>
14. Kompany-Zareh M., Mansourian M., Ravaee F. *Simple method for colorimetric spot-test quantitative analysis of Fe(III) using a computer controlled hand-scanner*. Anal. Chim. Acta., 2002, vol. 471, no 1, pp. 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00871-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00871-1)
15. Gerasimov A.V. *Use of Computer-Assisted Color Treatment of Chromatograms in the TLC Determination of Tartrazine*. J. Anal. Chem., 2003, vol. 58, no 3, pp. 241–243. <https://doi.org/10.1023/A:1022674101564>
16. Malyavina V.V. *Use of software for visualizing and processing the data of thin-layer chromatographic analysis in the production of phospholipid product*. Pharmacy, 2003, no 2, pp. 26–30. (in Russian)
17. Gavrilov A.S., Zalukina I.V., Koneva L.A., Bakharev V.P., Petrov A. Yu. *Rapid Evaluation of Tablet Color*. Pharm. Chem. J., 2003, vol. 37, no 5, pp. 273–276. <https://doi.org/10.1023/A:1025399026973>
18. Gerasimov A.V. *Use of the Software Processing of Scanned Chromatogram Images in Quantitative Planar Chromatography*. J. Anal. Chem., 2004, vol. 59, no 4, pp. 348–353. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000022787.55169.9c>

19. Shishkin Y.L., Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Badakova S.A., Pyatkova L.N. *Use of a Scanner and Digital Image-Processing Software for the Quantification of Adsorbed Substances* J. Anal. Chem., 2004, vol. 59, no 2, pp. 102–106. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000014733.32082.4b>
20. Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Sviridova O.A., Badakova S.A., Zolotov Yu.A. *On the new approach to the theory of preferential wetting of heterogeneous solid surfaces*. Moscow University Chem. Bull., 2004, vol. 45, no 2, pp. 131–138. (in Russian)
21. Maslova N.V., Korenman Y.I., Sukhanov P.T., Hripushin V.V. *Extraction-colorimetric determination of vanillins in aqueous solution*. Analityka i kontrol, 2011, vol. 15, no 2, pp. 233–237. (in Russian)
22. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. *Analytical possibilities of digital colorimetry determination of nitrite using polyurethane foam*. Moscow University Chem. Bull., 2011, vol. 52, no 1, pp. 36–42. (in Russian)
23. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Mykhailova T.V. *The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide*. Ukr. Chem. J., 2022, vol. 87, no 1, pp. 35–48. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
24. Femat-Diaz A., Vargas-Vazquez D., Huerta-Manzanilla E., Rico-Garcia E., Herrera-Ruiz G. *Scanner image methodology (SIM) to measure dimensions of leaves for agronomical applications*. African J. Biotech., 2011, vol. 10, no 10, pp. 1840–1847. <https://doi.org/10.5897/AJB10.2293>
25. Jansen S., Kriegesmann B., Brenig B. *Emulation of an ELISA Reader and Quantitative Image Analysis Using the Computer Program Digital-OD*. BioTech., 1988, vol. 24, no 6, pp. 998–1001. <https://doi.org/10.2144/98246bc02>
26. Velleman S.G. *Quantifying immunoblots with a digital scanner*. BioTech., 1995, vol. 18, no 6, pp. 1056–1058.
27. Shea T.B. *An inexpensive densitometric analysis system using a Macintosh(TM) computer and a desktop scanner*. BioTech. 1994, vol. 16, no 6, pp. 1126–1128.
28. Tarquini S., Armienti P. *Quick determination of crystal size distributions of rocks by means of a color scanner*. Image Anal. Stereol., 2003, vol. 22, no 1, pp. 27–34. <https://doi.org/10.5566/ias.v22.p27-34>
29. Peshkova V.M., Gromova M.I. *Practical guide on spectrometry and colorimetry*. Moscow, MGU, 1965, p. 122.
30. Zheltvay O.I., Zheltvay I.I. *Film trough to record optical specifications of the powdered sample*. Patent UA, no 100092, publ. 10.07.2015.
31. *State Pharmacopoeia of Ukraine*. State Enterprise «Ukrainian scientific Pharmacopoeial center», 1-st edd, iss. 2, Kharkiv, RIREG, 2004, 520 p.

УДК: 547.80:541.63:541.69

О. Ю. Корнилов¹, А. А. Крисько¹, О. Л. Крисько¹, С. Е. Самбурський²¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України

65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86

E-mail: peptides@physchem.od.ua²Кафедра медичної хімії та біології факультету стоматології і фармації Міжнародного гуманітарного університету

65009 Одеса, Фонтанська дорога, 23А

МЕТОД СИНТЕЗУ ОПТИЧНО ЧИСТИХ ЕНАНТІОМЕРІВ 5-АРИЛ ЗАМІЩЕНИХ 3-МЕТИЛ-7-НІТРО-1,2- ДИГІДРО-3*H*-1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІН-2-ОНІВ

Запропоновано простий та ефективний метод синтезу оптично чистих енантіомерів 5-арилзаміщених 3-метил-7-нітро-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-онів. Ацилювання 5-нітро-2-амінобензофенонів гідрохлоридами хлорангідридів L- або D- α -аланіну, з подальшою циклізацією в м'яких умовах, призводить до цільових 3-метил-7-нітро-1,4-бензодіазепін-2-онів. Даний метод синтезу вільний від рацемізації та має потенційне практичне значення для дизайну оптично чистих енантіомерів різних 3-алкіл похідних 1,4-бензодіазепін-2-онів.

Ключові слова: 3-метил-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-они, енантіомери, *N*-карбоксіангідриди, хлоргідрат хлорангідриду α -аланіну.

Загальновідомо, що 1,4-бензодіазепіни та їх похідні мають широкий спектр біологічної активності. Так, серед похідних 5-феніл-1,4-бензодіазепінів знайдені інгібітори ВЕТ-сімейства протеїнів, що містять бромодомен та беруть участь у фізіологічних та патологічних процесах в організмі [1]; антагоністи κ -опіоїдних рецепторів людини, що демонструють афінитет в наномолярному діапазоні [2]; помірно активний інгібітор протеази вірусу ВІЛ-1 [3]; сполуки, що проявляють цитотоксичність (протиракову активність) [4]; похідні з протитрипаносомною активністю [5].

Однак, більшою мірою, увага вчених фокусується на дослідженнях та синтезі нових представників 1,4-бензодіазепінів, як лігандів ГАМК_A-рецепторів, які проявляють анксиолітичну та протисудомну активність, з метою створення нових більш безпечних препаратів. На даний час відомими представниками 7-нітро-заміщених 1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепінів, що застосовуються в медицині в якості транквілізаторів та анксиолітиків, є нітразепам та клоназепам (Рис. 1). Останній демонструє чітку протисудомну активність. Також відомим є синтез бензодіазепіну – ме-клоназепаму (Рис. 1) наприкінці 70-х років минулого століття, який спершу був синтезований як препарат проти шистосомозу [6], а у подальших дослідженнях виявив анксиолітичну та седативну активність [7].

Найпоширеніші підходи щодо синтезу оптично активних 3-алкіл заміщених 1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепінів включають двоетапні процеси. Конденсація *N*-Вос або *N*-Cbz захищених амінокислот з *орто*-кетоналінами та виділення амідних продуктів на першій стадії, потім зняття захисту та циклізація з утворенням цільових продуктів наприкінці процесу. Цей трудомісткий метод має суттєвий не-

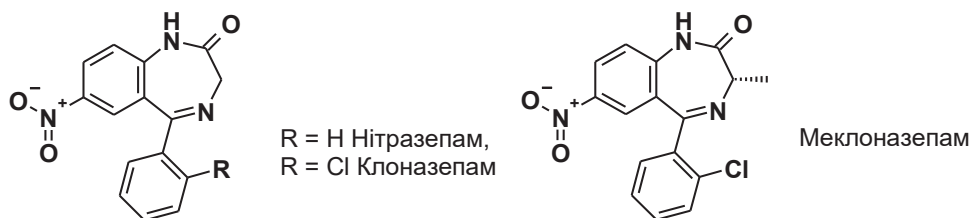


Рис. 1. Структури 7-нітро-заміщених 1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепінів

Fig. 1. Structures of 7-nitro-substituted 1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepines

долік, який полягає у проблемі, що пов'язана з потенціалом рацемізації стереогенного центру амінокислотного «білдінг-блоку». Ступінь рацемізації сильно залежить від швидкості реакції утворення аміду, рацемізація особливо проблематична з низько нуклеофільними амінами, такими як деякі *орто*-кетаніліни.

Відносно нещодавно був опублікований [8] ефективний метод одержання енантіостих 3-алкіл заміщених 1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів з використанням *N*-карбоксиангідридів у якості амінокислотних «білдінг-блоків». Авторам вдалось синтезувати цільові 1,4-бензодіазепін-2-они з високими виходами та отримати сполуки без рацемізації.

Метою даної роботи є розробка простого та ефективного методу синтезу оптично чистих енантіомерів 5-арилзаміщених 3-метил-7-нітро-1,4-бензодіазепін-2-онів з використанням простих реагентів.

З початку ми досліджували реакційну здатність *N*-карбоксиангідриду L- α -аланіну щодо ацилювання 5-нітрозаміщених 2-амінобензофенонів (**I**, **II**). На відміну від найбільш реакційно здатних *орто*-кетанілінів (5-хлор- або 5-бромзаміщених), 5-нітроамінобензофенони не вступають в реакцію з *N*-карбоксиангідридом L-аланіну навіть при тривалому кип'ятінні у ксилолі більше 24 годин (схема 1).

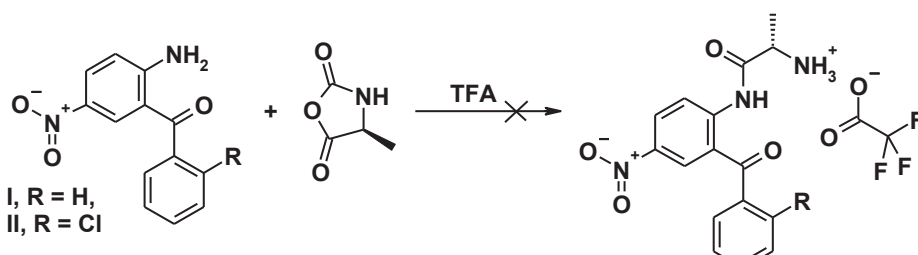


Схема 1

Scheme 1

На другому етапі нашого дослідження було проведено конденсацію гідрохлориду хлорангідриду L- α -аланіну з похідними 5-нітро-2-амінобензофенонів (**I**, **II**) (схема 2). В ході реакції можна було спостерігати повне розчинення вихідного

хлорангідриду та знебарвлення розчину, що свідчить про повну конверсію вихідних сполук з утворенням ацильованих напівпродуктів (**III**, **IV**). У разі потреби позбутися слідів вихідного 5-нітро-2-амінобензофенону можна шляхом екстракції напівпродуктів 15%-вим водним розчином лимонної кислоти. Проста послідовність: нейтралізація водного екстракту, екстракція ациклічного напівпродукту хлороформом та нагрівання отриманого екстракту з додаванням невеликої кількості оцтової кислоти призводила до утворення цільових 3-метил-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепінонів (**V**, **VI**). Так само було отримано відповідні D-енантіомери (**VII**, **VIII**) (схема 2).

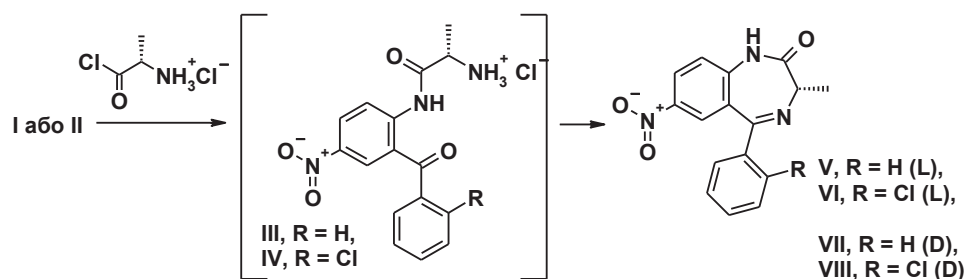


Схема 2

Scheme 2

Важливо зазначити, що хлоргідрати хлорангідридів амінокислот хімічно нестабільні сполуки, які надзвичайно чутливі до дії вологи. У нашому випадку ми проводили синтез хлорангідридів D- та L-аланіну в середовищі абсолютного хлороформу, використовуючи PCl_5 та виділяючи продукти шляхом фільтрування осадів, при цьому не застосовуючи до них додаткового очищення.

Для аналізу оптичної чистоти отриманих 1,4-бензодіазепінів (**V–VIII**) було застосовано ВЕРХ із використанням хіральної стаціонарної фази CiraDex®. Показано, що цільові 7-нітрозаміщені 3-метил-1,2-дигідро-3*H*-1,4-бензодіазепін-2-они було одержано у вигляді індивідуальних енантіомерів високого ступеню оптичної чистоти (більш 99%).

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сpektри ^1H та ^{13}C ЯМР зареєстровано на приборі Bruker Avance DRX у розчинах DMCO-d_6 (99.9%), внутрішній стандарт TMS, при температурі 25 °C. Мас-спектри FАВ отримано на приборі VG 7070 (Великобританія), в якості матриці використовували *мета*-нітробензиловий спирт, іонізацію здійснювали пучком атомів Хе з енергією 8 кВ. ТШХ проводили на пластинах ALUGRAM® XtraSIL G/UV₂₅₄ (MACHEREY-NAGEL) у системі розчинників бензен – ацетон – оцтова кислота (100:50:1). Речовини виявляли на хроматограмах за допомогою УФ світла.

Оптичну чистоту сполук (V–VIII) визначали методом ВЕРХ, використовуючи хроматографічну систему SHIMADZU (контролер системи CBM-20A; вакуумний дегазатор DGU-20A5; насос високого тиску LC-20AD UFLC, оснащений 4-канальним градієнтним блоком на низькому тиску; термостат колонок CTO-20A; діодноматричний детектор SPD-M20A, температура у термостаті: 25 °С. Діапазон сканування UV діапазону: 190–400 нм.

Синтез індивідуальних енантіомерів гідрохлоридів хлорангідридів α -аланінів проводили згідно процедури, що описана в роботі [9].

Загальна методика синтезу 7-нітрозаміщених 3-метил-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-онів

До розчину (1.4 ммоль) 2-амінобензофенону в 10 мл безводного хлороформу додавали 0.4 г (2.8 ммоль) гідрохлориду хлорангідриду α -аланіну і перемішували при кімнатній температурі протягом 1–2 год. Контроль реакції здійснювали по ТШХ. Після зникнення вихідного бензофенону, хлороформний розчин екстрагували 15%-ним водним розчином лимонної кислоти (20 мл). Розчин кислоти, що містить ацильований напівпродукт, нейтралізували кристалічним гідрокарбонатом натрію і екстрагували у свіжу порцію хлороформу (2·10 мл). Об'єднані органічні фази сушили безводним сульфатом натрію і надлишок розчинника упарювали, залишаючи 10 мл розчину. До отриманого розчину додавали 0.3 мл оцтової кислоти і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 3–4 годин, контролюючи процес внутрішньомолекулярного замикання бензодіазепінового гетероциклу по ТШХ. Після закінчення реакції розчинник упарювали, а олієподібний залишок продукту очищали за допомогою флеш-хроматографії, рухома фаза 2% MeOH/CH₂Cl₂.

L-3-метил-7-нітро-5-феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (V)

Вихід: 55%. Дрібнокристалічний осад бежевого кольору. Т. пл. 144–147 °С. R_f = 0.64. Мас-спектр (FAB) m/z : 296 [M+H]⁺. Оптична чистота 99.5%. Спектр ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.5 (д, J=6.2 Гц, 3 H), 3.7 (кв, J=6.2 Гц, 1 H), 7.4 (м, 3 H), 7.5 (м, 3 H), 8.0 (д, J=2.5 Гц, 1 H), 8.4 (дд, J=9.0, 2.6 Гц, 1 H), 11.1 (с, 1 H); Спектр ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д.: 17.1, 58.9, 122.2, 126.3, 126.3, 126.3, 128.3, 128.5, 129.4, 130.6, 138.1, 141.4, 144.7, 166.3, 171.0.

D-3-метил-7-нітро-5-феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (VII)

Вихід: 44%. Дрібнокристалічний осад бежевого кольору. Т. пл. 144–154 °С. R_f = 0.61. Мас-спектр (FAB) m/z : 296 [M+H]⁺. Оптична чистота 99.3%. Спектри ¹H та ¹³C ЯМР аналогічні спектрам сполуки V.

L-3-метил-7-нітро-5-(2-хлорфеніл)-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (VI)

Вихід: 61%. Білий дрібнокристалічний осад. Т. пл. 126–136 °С. R_f = 0.70. Мас-спектр (FAB) m/z : 330 [M+H]⁺, 332 [M+H]⁺. Оптична чистота 99.5%. Спектр ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.5 (д, J=5.3 Гц, 3 H), 3.8 (д, J=6.2 Гц, 1 H), 7.4 (д, J=8.9 Гц, 1 H), 7.5 (м, 3 H), 7.6 (д, J=4.9 Гц, 1 H), 7.7 (с, 1 H), 8.4 (д, J=8.9 Гц, 1 H), 11.3 (с, 1 H). Спектр ¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д.: 16.9, 59.0, 122.1, 124.6, 126.4, 127.1, 127.5, 129.8, 131.5, 131.6, 131.9, 137.8, 141.6, 144.0, 165.9, 170.4.

D-3-метил-7-нітро-5-(2-хлорфеніл)-1,2-дигідро-3H-1,4-бензодіазепін-2-он (VIII)

Вихід: 49%. Білий дрібнокристалічний осад. Т. пл. 129–140 °С. $R_f = 0.63$. Мас-спектр (FAB) m/z : 330 $[M+H]^+$, 332 $[M+H]^+$. Оптична чистота 99.2%. Спектри 1H та ^{13}C ЯМР аналогічні спектрам сполуки VI.

Статтю присвячено пам'яті видатного українського вченого в галузі медичної хімії, доктора хімічних наук, професора, академіка НАН України Сергія Андрійовича Андронаті

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mirguet O., Gosmini R., Toum J., Clément C.A., Barnathan M., Brusq J.-M., Mordaunt J.E., Grimes R.M., Crowe M., Pineau O., Ajakane M., Daugan A., Jeffrey P., Cutler L., Haynes A.C., Smithers N.N., Chung C.-W., Bamborough P., Uings I.J., Lewis A., Witherington J., Parr N., Prinjha R.K., Nicodème E. Discovery of epigenetic regulator I-BET762: lead optimization to afford a clinical candidate inhibitor of the BET bromodomains // *J. Med. Chem.* – 2013. – Vol. 56, N19. – P. 7501–7515. <http://dx.doi.org/10.1021/jm401088k>
2. Anzini M., Canullo L., Braile C., Cappelli A., Gallelli A., Vomero S., Menziani M.C., DeBenedetti P.G., Rizzo M., Collina S., Azzolina O., Sbacchi M., Ghelardini C., Galeotti N. Synthesis, biological evaluation, and receptor docking simulation of 2-[(acylamino)ethyl]-1,4-benzodiazepines as κ -opioid receptor agonists endowed with antinociceptive and antiamnesic activity // *J. Med. Chem.* – 2003. – Vol. 46, N18. – P. 3853–3864. <http://dx.doi.org/10.1021/jm0307640>
3. Chauhan J., Chen S.-E., Fenstermacher K.J., Naser-Tavakolian A., Reingewertz T., Salmo R., Lee C., Williams E., Raje M., Sundberg E., DeStefano J.J., Freire E., Fletcher S. Synthetic, structural mimetics of the β -hairpin flap of HIV-1 protease inhibit enzyme function // *Bioorg. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 23, N21. – P. 7095–7109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2015.09.002>
4. Cortez-Maya S., Hernández-Ortega S., Ramírez-Apan T., Lijanova I.V., Martínez-García M. Synthesis of 5-aryl-1,4-benzodiazepine derivatives attached in resorcinaren-PAMAM dendrimers and their anti-cancer activity // *Bioorg. Med. Chem.* – 2012. – Vol. 20, N1. – P. 415–421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2011.10.070>
5. Spencer J., Rathnam R.P., Harvey A.L., Clements C.J., Clark R.L., Barrett M.P., Wong P.E., Male L., Coles S.J., Mackay S.P. Synthesis and biological evaluation of 1,4-benzodiazepin-2-ones with antitrypanosomal activity // *Bioorg. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 19, N5. – P. 1802–1815. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2011.01.010>
6. Ghelani S.M., Naliapara Y.T. Design, synthesis and characterization of 1,3-disubstituted-1,4-benzodiazepine derivatives // *J. Heterocycl. Chem.* – 2016. – Vol. 53, N6. – P. 1795–1800. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.2486>
7. Ligon E.S., Nawyn J., Jones L.V., McKay Allred B., Reinhardt Jr. D.V., France S. Synthesis of flubromazepam positional isomers for forensic analysis // *J. Org. Chem.* – 2019. – Vol. 84, N16. – P. 10280–10291. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.joc.9b01433>
8. Fier P.S., Whittaker A.M. An atom-economical method to prepare enantiopure benzodiazepines with N-carboxyanhydrides // *Org. Lett.* – 2017. – Vol. 19, N6. – P. 1454–1457. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00417>
9. Levine S. Synthesis of glycyl and alanyl chlorides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – Vol. 76, N5. – P. 1382. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01634a068>

Стаття надійшла до редакції 06.08.2022

A. Yu. Korniylov¹, A. A. Krysko¹, O. L. Krysko¹, S. E. Sambursky²

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorskaya doroga 86, Odesa, 65080, Ukraine;
e-mail: peptides@physchem.od.ua

²Department of Medical Chemistry and Biology, Faculty of Dentistry and Pharmacy, International Humanitarian University, Fontanskaya Road 23A, Odessa, 65009, Ukraine

SYNTHESIS METHOD OF OPTICALLY PURE ENANTIOMERS OF 5-ARYL SUBSTITUTED 3-METHYL-7-NITRO-1,2-DIHYDRO-3H-1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONES

The aim of this work is to develop a simple, fast and efficient method for the synthesis of optically pure enantiomers of some 5-aryl-substituted 3-methyl-7-nitro-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones using simple reagents. In the course of the study, we found that the interaction of 2-amino-5-nitrobenzophenone or 2-amino-2'-chloro-5-nitrobenzophenone with optically active L- or D- α -alanine *N*-carboxyanhydrides in the presence of two equivalents of trifluoroacetic acid does not lead to the formation of the corresponding reaction intermediates (2-amino-*N*-(2-benzoylphenyl)propanamide), even when refluxed for 24 hours in xylene. Acylation of 5-nitro-2-aminobenzophenones with hydrochlorides of L- or D- α -alanine acid chlorides, followed by cyclization under mild conditions, leads to target 3-methyl-7-nitro-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones characterized by high optical purity. It is noteworthy that these reactions allow the coupling of acid chlorides derived from stereospecific α -alanines with weakly reactive 5-nitro derivatives of 2-aminobenzophenone without racemization. It is important to note that the acid chloride hydrochlorides of optically active α -alanines, which are chemically unstable and extremely sensitive to moisture, are used as building blocks in the work. In this case, acid chlorides of individual antipodes of L- or D- α -alanine were synthesized in absolute chloroform using phosphorus pentachloride and the products were isolated by simple filtration of precipitates, without applying additional purification to them. The structure of the title compound was confirmed by spectroscopy ¹H and ¹³C NMR, and FAB mass spectrometry methods, purity was controlled by HPLC. To analyze the optical purity of the 1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepines synthesized in this work, HPLC was applied using stationary chiral phase CiraDex®. This simple preparation method is of potential practical importance for the design and synthesis of optically pure enantiomers of various 3-alkyl derivatives of 1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones with a wide spectrum of biological activity.

Keywords: 3-methyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones, enantiomers, *N*-carboxyanhydrides, α -alanine chloride hydrochloride.

REFERENCES

1. Mirguet O., Gosmini R., Toum J., Clément C.A., Barnathan M., Brusq J-M., Mordaunt J.E., Grimes R.M., Crowe M., Pineau O., Ajakane M., Daugan A., Jeffrey P., Cutler L., Haynes A.C., Smithers N.N., Chung C-W., Bamborough P., Uings I.J., Lewis A., Witherington J., Parr N., Prinjha R.K., Nicodème E. *Discovery of epigenetic regulator I-BET762: lead optimization to afford a clinical candidate inhibitor of the BET bromodomains*. J. Med. Chem., 2013, vol. 56, no 19, pp. 7501–7515. <http://dx.doi.org/10.1021/jm401088k>
2. Anzini M., Canullo L., Braile C., Cappelli A., Gallelli A., Vomero S., Menziani M.C., DeBenedetti P.G., Rizzo M., Collina S., Azzolina O., Sbacchi M., Ghelardini C., Galeotti N. *Synthesis, biological evaluation, and receptor docking simulation of 2-[(acetylaminomethyl)-1,4-benzodiazepines as κ -opioid receptor agonists endowed with antinociceptive and antiamnesic activity*. J. Med. Chem., 2003, vol. 46, no 18, pp. 3853–3864. <http://dx.doi.org/10.1021/jm0307640>

3. Chauhan J., Chen S-E., Fenstermacher K. J., Naser-Tavakolian A., Reingewertz T., Salmo R., Lee C., Williams E., Raje M., Sundberg E., DeStefano J.J., Freire E., Fletcher S. *Synthetic, structural mimetics of the β -hairpin flap of HIV-1 protease inhibit enzyme function*. Bioorg. Med. Chem., 2015, vol. 23, no 21, pp. 7095–7109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2015.09.002>
4. Cortez-Maya S., Hernández-Ortega S., Ramírez-Apan T., Lijanová I. V., Martínez-García M. *Synthesis of 5-aryl-1,4-benzodiazepine derivatives attached in resorcinaren-PAMAM dendrimers and their anti-cancer activity*. Bioorg. Med. Chem., 2012, vol. 20, no 1, pp. 415–421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2011.10.070>
5. Spencer J., Rathnam R. P., Harvey A. L., Clements C. J., Clark R. L., Barrett M. P., Wong P. E., Male L., Coles S. J., Mackay S. P. *Synthesis and biological evaluation of 1,4-benzodiazepin-2-ones with antitrypanosomal activity*. Bioorg. Med. Chem., 2011, vol. 19, no 5, pp. 1802–1815. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2011.01.010>
6. Ghelani S.M., Naliapara Y.T. *Design, synthesis and characterization of 1,3-disubstituted-1,4-benzodiazepine derivatives*. J. Heterocycl. Chem., 2016, vol. 53, no 6, pp. 1795–1800. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.2486>
7. Ligon E.S., Nawyn J., Jones L. V., McKay Allred B., Reinhardt Jr. D.V., France S. *Synthesis of flubromazepam positional isomers for forensic analysis*. J. Org. Chem., 2019, vol. 84, no 16, pp. 10280–10291. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.joc.9b01433>
8. Fier P.S., Whittaker A.M. *An atom-economical method to prepare enantiopure benzodiazepines with N-carboxyanhydrides*. Org. Lett., 2017, vol. 19, no 6, pp. 1454–1457. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00417>
9. Levine S. *Synthesis of glycyl and alanyl chlorides*. J. Am. Chem. Soc., 1954, vol. 76, no 5, p.1382. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01634a068>

УДК 547.384, 547.831

С. Ю. Бачинський¹, Ю. В. Ішков², В. Х. Кравцов³, С. А. Андронаті¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна, e-mail: bachinskysergey@gmail.com²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська 2, м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: jvi@onu.edu.ua³Інститут прикладної фізики АНМ, вул. Академієй, 5, м. Кишинів, MD-2028, Республіка Молдова, e-mail: kravtsov.xray@phys.asm.md

ЗАМІЩЕНІ АМІНОХАЛКОНИ ЯК ВИХІДНІ СПОЛУКИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НОВИХ ПОХІДНИХ 1,4-БЕНЗОДІАЗЕПІНІВ

Синтезовано низку заміщених *E*-1-(5- R_1 -2-амінофеніл)-3-(4- R_2 -феніл)проп-2-ен-1-онів. Показано, що використана методика синтезу забезпечує високі виходи очікуваних продуктів. Будову синтезованих сполук підтверджено методами ¹H ЯМР спектроскопії та мас-спектрометрії, а для сполуки **9** також методом рентгеноструктурного аналізу – РСА.

Ключові слова: ацетофенон, бензальдегід, халкон, конденсація, діазепін.

За визначенням халкони – це сполуки класу флавоноїдів з незамкнутим пірановим кільцем. Більшість представників цієї групи сполук зустрічаються в рослинах у вигляді глікозидів, часто входять до складу хромофорних комплексів, що обумовлюють забарвлення квіток, наприклад, бутеїн [1]. До теперішнього часу відомо більше 20 різних агліконів халконової природи. Найбільш відомі халкони – бутеїн, нарингенін і ізоіквіритігенін. В індивідуальному вигляді вони є кристалічними речовинами жовтого, помаранчевого чи помаранчево-червоного забарвлення. Завдяки ненасиченому зв'язку в α -положенні до карбонільної групи халкони досить реакційноздатні сполуки, які можуть вступати в реакції, зокрема, димеризації, глікозилювання та відновлення. При кип'ятінні з кислотами вони легко ізомеризуються в флавонони, дають багато якісних реакцій, характерних для флавоноїдів (з лугами, аміаком, солями металів та ін.), проте не дають ціанідінову пробу. Халкони є попередниками для синтезу низки біологічно активних сполук.

Халкони також мають антибактеріальну активність [2], інгібують проліферацію деяких клітин і запобігають метастазуванню карциноми підшлункової залози [3]. Вони можуть застосовуватись в якості миметиків інсуліну в 3T3-L1 адипоцитах, для лікування цукрового діабету [4], мають накож протизапальну і антиоксидантну дію [5], володіють гепатопротекторною дією [6].

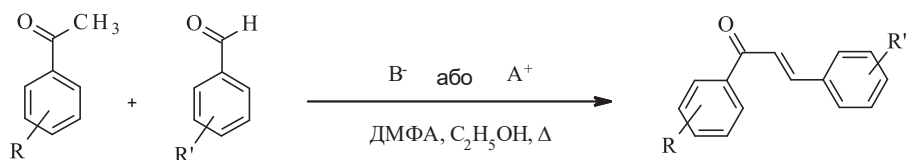
Халкони використовують в якості інтермедіатів для синтезу 2,3-дигідро-2-феніл-4(1H)-хінолонів (DHPQ), які проявляють антимітотичну (гальмування процесу складного клітинного поділу) і протипухлинну дію, а також імуносупресивну дію [1, 7]. Досліджується також застосування халконів в оптиці, електроніці та електрохімії [8–10].

У зв'язку з наведеним вище представляє певний інтерес синтез низки халконів з аміногрупою в *орто*-положенні до карбонілу, а саме *E*-1-(5- R_1 -2-амінофеніл)-3-(4- R_2 -феніл)проп-2-ен-1-онів з метою подальшого дослідження їх різноманітної біологічної активності та дослідження можливості синтезу на їх основі

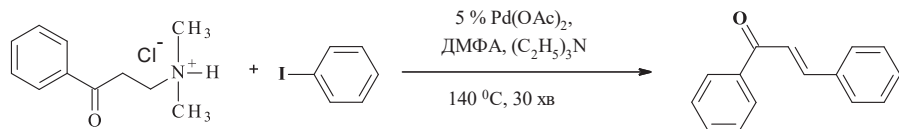
1,4-бензодіазепін-2-онів, через те, що вони, як і 2-амінобензофенони, мають подібне розташування активних функціональних груп.

Методи синтезу халконів

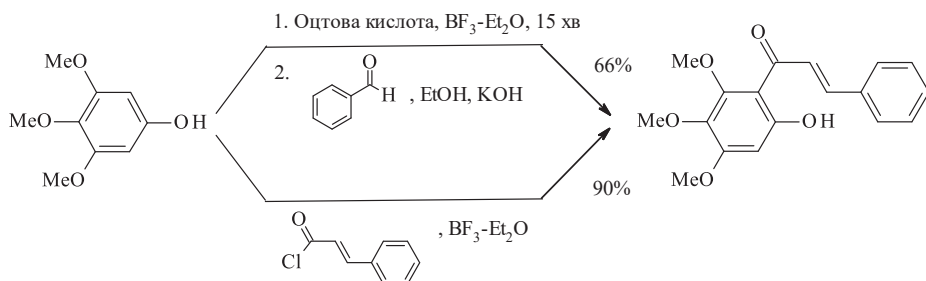
Існує велика кількість методів синтезу халконів, більшість з яких заснована на конденсації заміщених ацетофенонів з ароматичними альдегідами [11]. Реакція протікає в присутності основ лужних та лужноземельних металів, органічних основ, мінеральних та органічних кислот, при нагріванні, мікрохвильовому опроміненні, а іноді взагалі без каталізатора. В якості розчинників використовують нижчі спирти, ДМФА, іноді реакція проводиться без розчинника, або розчинником виступає один з компонентів реакції, або обидва.



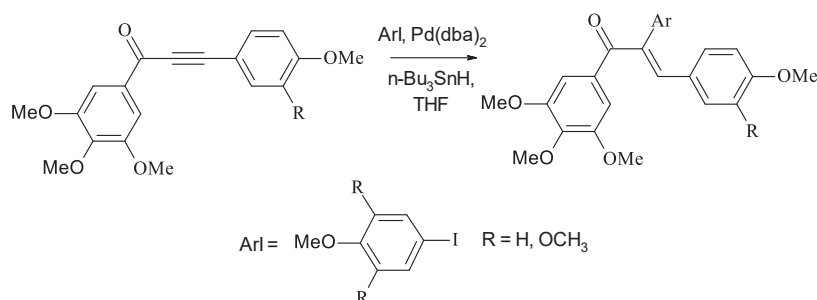
Крім того існує низка методів синтезу халконів в яких використовуються інші механізми їх отримання. Зокрема, халкони синтезують з основ Манніха та йодаренів з використанням у якості каталізатора ацетату паладію $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Виходи очікуваних продуктів 24–65% [11].



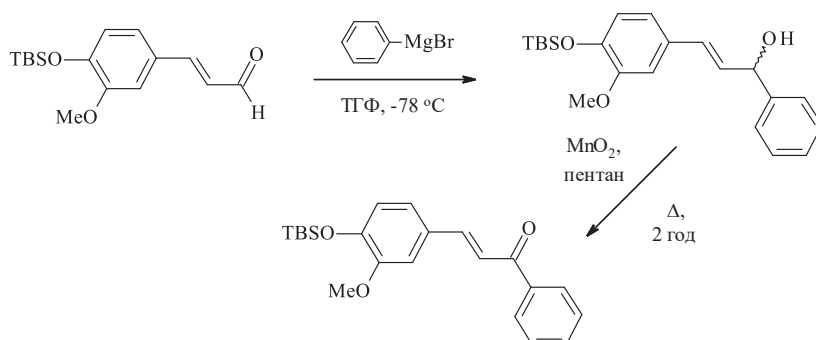
Взаємодія триметоксифенолу з оцтовою кислотою в присутності етерату трифториду бору та наступна реакція з бензальдегідом з використанням KOH у якості основи призводить до утворення цільового халкону з виходом 66% [11]. Той же халкон отримують ацилюванням триметоксифенолу цінамоїл хлоридом в присутності $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ з виходом продукту 90%, або при реакції коричної кислоти з відповідними фенолами в присутності в якості каталізатору трифториду бору з виходами до 78% [1].



Халкони також були отримані реакцією відновлюваного арилювання арил йодидами деяких діарилпропіонів в присутності біс(добензиліденацетону) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ та гідриду трибутилолова ($n\text{-Bu}_3\text{SnH}$) [11].



За Гриньяром, взаємодією 4-гідрокси-3-метоксикоричного альдегіду, гідроксильна група якого захищена *трет*-бутилдиметилсилілтрифторметансульфонатом, з фенілмагнійгалогенідом та наступним окисненням гідроксильної групи діоксидом мангану у пентані також можливо отримання халконів [11].



Хлорзаміщені халкони також були синтезовані реакцією 2,3-епокси-1,3-діарилпропан-1-ону з трифосгеном (біс-трихлорметилкарбонатом) [11].

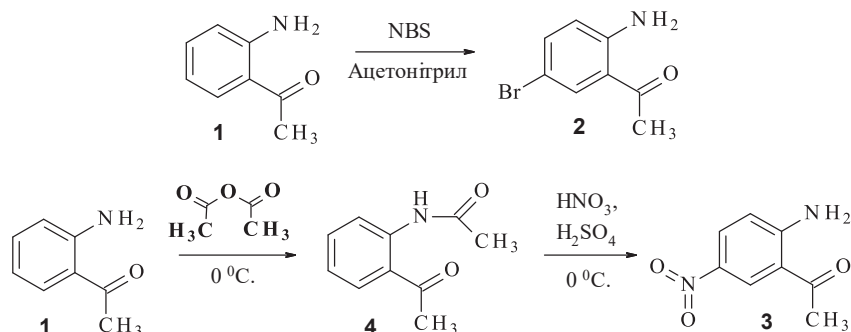


Серед декількох методів отримання халконів нам було потрібно вибрати ті, що підходять для синтезу цільових *E*-1-(2-амінофеніл)-3-фенілпропіл-2-ен-1-онів. Ми вважаємо, що найбільш придатним для цього є метод синтезу оснований на взаємодії заміщених 2-аміноацетофенонів з заміщеними ароматичними альдегідами в етанолі в присутності водного розчину гідроксиду калію.

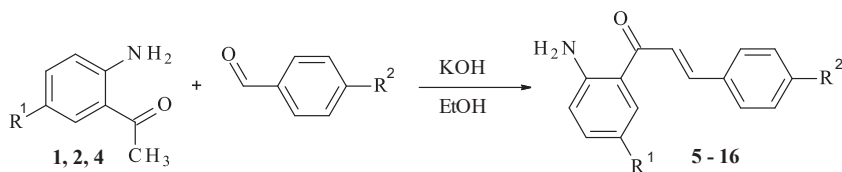
Обговорення результатів

У цій роботі описано синтез низки заміщених *E*-1-(5- R_1 -2-амінофеніл)-3-(4- R_2 -феніл)проп-2-ен-1-онів та підтверджена їх будова.

Синтез здійснювався в умовах, описаних в роботах [11, 12]. Реакцію здійснювали взаємодією 2-аміноацетофенону (1), 2-аміно-5-бромацетофенону (2) та 2-аміно-5-нітроацетофенону (3) з низкою ароматичних альдегідів в нижчих аліфатичних спиртах в присутності водного розчину гідроксиду калію. Сполука (2) була отримана з вихідного 2-аміноацетофенону (1) бромованням NBS [13]. Нітропохідне (3) отримували з вихідного 2-аміноацетофенону (1) ацетилюванням оцтовим ангідридом з отриманням 2-ацетиламіноацетофенону (4) і подальшим нітруванням нітруючою сумішшю [14].



Таким чином, стехіометричні кількості (0,01 моль) ацетофенону і ароматичного альдегіду розчиняли в етанолі і додавали по краплям при перемішуванні 10% водний розчин КОН. Реакція здійснювалась протягом 5 год, після чого реакційну суміш упарювали, відмивали водою від лугу і сирий продукт кристалізували з етанолу. Виходи продуктів дорівнювали 60–85%. (табл. 1).



Будову синтезованих сполук було підтверджено методами ЯМР-¹H спектроскопії та мас-спектрометрії. У спектрах ¹H ЯМР сполук (5–16) (табл. 2) присутні сигнали всіх типів протонів: синглет протонів NH₂-групи в інтервалі 6.25–6.32 м.д., сигнали ароматичних протонів при 6.74–8.27 м.д., і тільки два дублети протонів подвійного зв'язку, з константами спин-спінової взаємодії (KCCB), що свідчать про *транс*-конфігурацію групи -CH=CH-. Один з дублетів знаходиться в інтервалі 6.60–7.84 м.д. і належить групі С-Н, що розташована ближче до фенільних замісників, а другий дублет – 7,14–8.26 м.д. групі С-Н, що розташована ближче до карбонільної групи. У мас-спектрах сполук (5–16) отриманих методом електронного удару, присутні піки очікуваних молекулярних іонів.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості синтезованих сполук (5–16)

Table 1

Physico-chemical properties of synthesized compounds (5–16)

№	R ¹	R ²	Т. пл., °C	Вихід, %	Колір	Брутто-формула
5	H	H	71–72	60	жовтий	C ₁₅ H ₁₃ NO
6	H	OCH ₃	90–91	70	жовтий	C ₁₆ H ₁₄ NO ₂
7	H	F	90–94	80	жовтий	C ₁₅ H ₁₂ FNO
8	H	Br	105–110	75	жовтий	C ₁₅ H ₁₂ BrNO
9	H	Cl	90–95	85	жовтий	C ₁₅ H ₁₂ ClNO
10	H	NO ₂	151–153	75	помаранч.	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃
11	Br	H	75–77	65	жовтий	C ₁₅ H ₁₂ BrNO
12	Br	F	102–104	75	жовтий	C ₁₅ H ₁₁ FNO
13	Br	Cl	115–117	80	жовтий	C ₁₅ H ₁₁ BrClNO
14	Br	Br	109–113	85	жовтий	C ₁₅ H ₁₁ Br ₂ NO
15	NO ₂	Cl	115–118	75	помаранч.	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₃
16	NO ₂	Br	112–114	80	помаранч.	C ₁₅ H ₁₁ BrN ₂ O ₃

Таблиця 2

¹H ЯМР и мас-спектральні характеристики сполук (5–16)

Table 2

¹H NMR and mass spectral characteristics of compounds (5–16)

№	Мас-спектри, m/z	Спектри ЯМР ¹ H (CDCl ₃) δ, м.д.		
		NH ₂ (2H, c)	H аром., J Гц	-NC=CH-2H, J Гц
1	2	3	4	5
5	223	6.25	6.74 д (1H, J= 8), 6.94 т (1H, J= 8), 7.13 т (1H, J= 8), 7.33–7.38 м (3H), 7.54 м (2H), 7.77 д (1H, J= 9)	7.60 д, 8.06 д, J=12
6*	253	6.27	6.75 д (1H, J= 8), 6.92 д (2H, J= 9) 6.94 т (1H, J= 8), 7.13 т (1H, J= 8), 7.38 д (2H, J= 9), 7.77 д (1H, J= 9)	7.52 д, 7.92 д, J=11
7	241	6.27	6.74 д (1H, J= 9), 6.94 т (1H, J= 9), 7.13 т (1H, J= 9), 7.40 д (2H, J= 9), 7.72–7.77 м (3H)	6.60 д, 8.08 д, J=15
8	301, 303	6.27	6.74 д (1H, J= 9), 6.94 т (1H, J= 9), 7.13 т (1H, J= 9), 7.32 д (2H, J= 9), 7.62 д (2H, J= 9), 7.77 д (1H, J= 9)	7.64 д, 8.02 д, J=15
9	257, 259	6.27	6.75 д (1H, J= 9), 6.95 т (1H, J= 9), 7.14 т (1H, J= 9), 7.34 д (2H, J= 9), 7.65 д (2H, J= 9), 7.78 д (1H, J= 9)	7.62 д, 8.02 д, J=14
10	269	6.27	6.74 д (1H, J= 9), 6.94 т (1H, J= 9), 7.14 т (1H, J= 9), 7.44 д (2H, J= 9), 7.76 д (2H, J= 9), 7.77 д (1H, J= 9)	7.65 д, 8.11 д, J=11

Таблиця 2 (продовження)

Table 2 (Continued)

1	2	3	4	5
11	301, 303	6.27	6.88 д (1H, J= 9), 7.33–7.38 м (3H), 7.55 д (1H, J= 9), 7.58 м (2H), 7.88 с (1H)	7.58 д, 8.04 д, J=15
12	319, 321	6.27	6.88 д (1H, J= 9), 7.40 д (2H, J= 9), 7.55 д (1H, J= 9), 7.72 д (2H, J= 9), 7.88 с (1H)	7.64 д, 8.08 д, J=14
13	335, 337, 339	6.27	6.88 д (1H, J= 9), 7.55 д (1H, J= 9), 7.62 д (2H, J= 8), 7.68 д (2H, J= 8), 7.88 с (1H)	7.60 д, 8.06 д, J=13
13	335, 337, 339	6.27	6.88 д (1H, J= 9), 7.55 д (1H, J= 9), 7.62 д (2H, J= 8), 7.68 д (2H, J= 8), 7.88 с (1H)	7.60 д, 8.06 д, J=13
14	379, 381, 383	6.25	6.84 д (1H, J= 9), 7.51 д (1H, J= 9), 7.58 д (2H, J= 8), 7.64 д (2H, J= 8), 7.84 с (1H)	7.56 д, 8.02 д, J=12
15	302, 304	6.34	7.25 д (1H, J= 8), 7.62 д (2H, J= 9), 7.68 д (2H, J= 9), 8.20 д (1H, J= 8), 8.27 с (1H)	7.60 д, 8.08 д, J=14
16	346, 348	6.32	7.25 д (1H, J= 8), 7.56 д (2H, J= 9), 7.62 д (2H, J= 9), 8.19 д (1H, J= 8), 8.27 с (1H)	7.58 д, 8.04 д, J=14

*Для сполуки (6), що містить ОСН₃ групу спостерігався синглет при 3.85 м.д. (3H).

Таблиця 3

Кристаліграфічні дані, умови рентгенівського експерименту
та характеристики уточнення структури сполуки (9)

Table 3

Crystallographic data, conditions of the X-ray experiment and characteristics
of the refinement of the structure of the compound (9)

Характеристика	Сполука (9)	Характеристика	Сполука (9)
Формула	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₁ N ₁ O ₁	ρ, г/см ³	1.370
M _r	257.71	μ(МоК α), мм ⁻¹	0.291
Сингонія	Моноклінна	Інтервал θ , °	2.954–25.050
T, К	293(2)	Розміри кристалу, мм	0.500 x 0.400 x 0.030
Пр.гр.	P 2 ₁ /c	F ₀₀₀	536
a, Å	8.459(2)	Кількість відображень: виміряних	2624
b, Å	6.7290(12)	незалежних з I _{hkl} > 2σ(I)	2624
c, Å	21.996(3)	R _{int}	0.0343
α, град	90	Число уточнюваних параметрів	99.8
β, град	93.448(16)	R _F /wR ² за спостеріг. відобр.	0.0465/0.0754
γ, град	90	R _F /wR ² за незалежним відобр.	0.0912/0.0807
V, Å ³	1249.7(4)	S	1.000
Z	4	Δρ _{min} /Δρ _{max} , ел./Å ³	-0.209/0.185

Таблиця 4

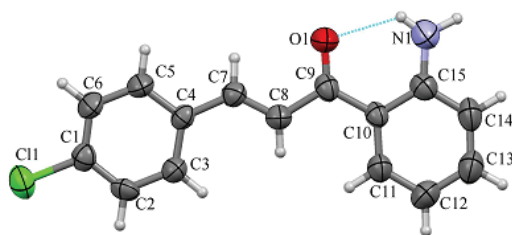
Характеристики водневих зв'язків у структурі сполуки (9)

Table 4

Characteristics of hydrogen bonds in the structure of the compound (9)

Контакт D-H...A	Відстань, Å			Кут ДНА, град
	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	
N(1)-H(1)...O(1)	0.79(3)	2.08(3)	2.627(5)	126(3)

Молекулярна і кристалічна структура сполуки (9) вивчена методом РСА. Загальний вигляд молекули показаний на рис. 1.

Рис. 1. Молекулярна структура *E*-1-(2-амінофеніл)-3-(4-хлорфеніл)проп-2-ен-1-ону (9)Fig. 1. Molecular structure of *E*-1-(2-aminophenyl)-3-(4-chlorophenyl)prop-2-en-1-one (9)

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Контроль за перебігом реакції і чистотою отриманих сполук здійснювали методом ТШХ на пластинках «Silufol UV-254» в системі хлороформ-метанол, 20:1 з візуалізацією в УФ-світлі ($\lambda = 254$ нм). Спектри ^1H ЯМР реєстрували в $\sim 2\%$ розчинах сполук в CDCl_3 на приладі Bruker (400 МГц), внутрішній стандарт ТМС. Мас-спектри сполук отримані методом електронного удару на мас-спектрометрі MX-1321, іонізуюча напруга 70 еВ, температура камери іонізації 220 °С. Рентгеноструктурне дослідження монокристала (*E*)-1-(2-амінофеніл)-3-(4-хлорфеніл)проп-2-ен-1-ону (9), що був вирощений кристалізацією з етанолу, проведено на дифрактометрі KUMA-4CCD (MoK_α – випромінювання, ω -сканування при 123 К). Вихідні ацетофенони 2-аміно-5-бромацетофенон (2) та 2-аміно-5-нітроацетофенон (3) отримували згідно відомих методик [13, 14].

E-1-(2-амінофеніл)-3-(4-хлорфеніл)проп-2-ен-1-он (9). До 150 мл етанолу додавали 5 мл (0.041 моль) 2-аміноацетофенону та 6.05 г (0.043 моль) 4-хлорбензальдегіду і приливали 25 мл 10%-го водного розчину КОН. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 5 год. Контроль за перебігом реакції здійснювали методом ТШХ. Після закінчення реакції етанол упарювали досуха, маслоподібний осад розчиняли в хлористому метилені та промивали водою від залишків КОН. Розчин продукту у хлористому метилені фільтрували, упарювали досуха і кристалізували з етанолу. Кристали сушили при 80 °С. Вихід продукту 9 г (85%). $T_{\text{топл.}}$ 90–95 °С.

Сполуки (5–8) і (10–16) були синтезовані в аналогічних умовах.

ВИСНОВКИ

З метою подальшого дослідження фармакологічних та хімічних властивостей в умовах реакції Кляйзена-Шмидта була синтезована низка заміщених халконів виходячи з заміщених 2-аміноацетофенонів та ароматичних альдегідів. Будова отриманих 2-амінофенілхалконів підтверджена методами ЯМР-¹H спектроскопії та мас-спектрометрії, а для *E*-1-(2-амінофеніл)-3-(4-хлорфеніл)проп-2-ен-1-ону **9** також методом РСА. Доведено, що всі синтезовані сполуки мають *транс*-конфігурацію.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Панасенко А. И. Синтез и свойства некоторых производных халкона // Вестник ТГУ. – 2007. – Т. 12, № 6. – С. 663–664.
2. Mokle S.S., Khansole S. V., Patil R. B., Vibhute Y. B. Synthesis and antibacterial activity of some new chalcones and flavones having 2-chloro-8-methoxyquinoliny moiety // Int. J. Pharma and Bio Sci. – 2010. – Vol. 1, N1. – P. 1–7. <https://doi.org/10.5138/ijaps.2010.0976.1055.01001>
3. Liu J.-J., Zhang L., Lou J.-M., Wu C.-Y. Chalcone derivative, chana 1 induces inhibition of cell proliferation and prevents metastasis of pancreatic carcinoma // Adv. Biomed. Pharma. – 2015. – Vol. 2, N3 – P. 115–119.
4. Jarvill-Taylor K.J., Anderson R.A., Graves D.J. A hydroxychalcone derived from cinnamon functions as a mimetic for insulin in 3T3-L1 adipocytes // J. Amer. College of Nutrition – 2001. – Vol. 20, N4. – P. 327–336. <https://doi.org/10.1080/07315724.2001.10719053>
5. Marek C.B., Itinose A.M. Compounds isolated from *Harpalyce brasiliensis* Benth and their pharmacological properties // J. Med. Plants Res. – 2014. – Vol. 8, N19. – P. 703–708. <https://doi.org/10.5897/jmpr2013.5224>
6. Zenger K. In Vitro Studies of the Hepatotoxic and Hepatoprotective Potential and Metabolism of Chalcones and a Tacrine-Silibinin Conjugate // Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.). – Regensburg, 2013. – 241 p.
7. Chelghoum M., Bahnous M., Bouraiou A., Bouacida S., Belfaitah A. An efficient and rapid intramolecular aza-Michael addition of 20-aminochalcones using ionic liquids as recyclable reaction media // Tetrahedron Letters – 2012. – Vol. 53, N32. – P. 4059–4061. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.05.097>
8. Asiri A.M., Marwani H.M., Alamry K.A., Al-Amoudi M.S., Khan S.A., El-Daly S.A. Green synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of bis-chalcones // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – Vol. 9, N2. – P. 799–809. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90200799.pdf>
9. Gandhimathi R., Vinitha G., Dhanasekaran R. Effect of substituent position on the properties of chalcone isomer single crystals // J. Cryst. Proc. Technol. – 2013. – Vol. 3, N4. – P. 148–155. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2013.34023>
10. Rajesh Kumar P.C., Ravindrachary V., Janardhana K., Manjunath H.R., Karegouda P., Crasta V., Sridhar M.A. Optical and structural properties of chalcone NLO single crystals // J. Mol. Struct. – 2011. – Vol. 1005, N1–3. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.07.038>
11. Evranos Aksöz B., Ertan R. Chemical and Structural Properties of Chalcones I. // FABAD J. Pharm. Sci. – 2011. – Vol. 36, N4. – P. 223–242. <https://dergi.fabad.org.tr/pdf/volum36/issue4/223-242.pdf>
12. Donnelly J.A., Farrell D.F. The chemistry of 2'-amino analogues of 2'-hydroxychalcone and its derivatives // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55, N6. – P. 1757–1761. <https://doi.org/10.1021/jo00293a017>
13. Kumar S., Verma N., Zubair S., Faisal S.M., Kazmi S., Chakraborty S., Owais M., Ahmed N. Design and synthesis of novel nonsteroidal phytoestrogen-based probes as potential biomarker: evaluation of anticancer activity and docking studies / J. Heterocyclic Chem. – 2017. – Vol. 54, N4. – P. 2242–2257. <https://doi.org/10.1002/jhet.2812>
14. Пат. 4379929 США, МКИ C07D491/04. 4(1H)-Оксиннолин-3-карбоксилічні кислоти похідні / R.A. Conrad, W.A. White; Eli Lilly and Company – № 245564. Заявл. 19.03.81; Опубл. 12.04.83.

Стаття надійшла до редакції 30.07.2022

S. Yu. Bachinskii¹, Yu. V. Ishkov², V. Ch. Kravtsov³, **S.A. Andronati¹**

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfka Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine email: bachinskysergey@gmail.com

²I. I. Mechnikov Odessa National University, 2, Dvoryanska Str., 65026, Odessa, Ukraine, jvi@onu.edu.ua

³Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, str. Academy, 5, MD-2028, Chisinau, Moldova, kravtsov.xray@phys.asm.md

SUBSTITUTED AMINOCHALCONES AS STARTING COMPOUNDS FOR RECEIVING NEW 1,4-BENZODIAZEPINES DERIVATIVES

The aim of this work is the synthesis of a number of substituted E-1-(2-amino-5-R₁-phenyl)-3-(4-R₂-phenyl)prop-2-en-1-ones (2-aminochalcones) as precursors for obtaining new derivatives of 7-R₁-5-[2-R₂-phenylvinyl]-1,4-benzodiazepin-2-ones. Starting 5-substituted 2-aminoacetophenones with bromo and nitro group were synthesized from 2-aminoacetophenone by bromination of the latter with N-bromosuccinimide in acetonitrile and nitration of 2-acetaminoacetophenone with a nitrating mixture followed by removal of acetyl protection. 2-Aminochalcones were synthesized according to standard methods during the interaction of a number of 5-substituted 2-aminoacetophenones with para-substituted benzaldehydes under basic catalysis conditions. The target products turned out to be brightly colored compounds with low melting points, their isolation and purification did not cause any difficulties. According to the data of ¹H NMR spectroscopy, all synthesized 2-aminochalcones were individual trans isomers, which was also confirmed by X-ray structural analysis of one of the obtained 2-aminochalcones. A number of new substituted E-1-(2-amino-5R₁-phenyl)-3-(4-R₂-phenyl)prop-2-en-1-ones) were synthesized – compounds with amino and keto functions and are precursors for obtaining of a new series of 5-substituted 1,4-benzodiazepines with various arylvinyl groups. 2-aminoacetophenone, 2-amino-5-bromoacetophenone, and 2-amino-5-nitroacetophenone were selected as substrates for this series. The methyl groups of these acetophenones were condensed according to Claisen-Schmidt with para-substituted benzaldehydes. Condensation was carried out under alkaline conditions in an aqueous solution. Yields of aminochalcones reached 60–85%. The methyl group of 2-aminoacetophenones smoothly reacted with aromatic aldehydes to form the corresponding 2-aminophenylchalcones. The structure of the obtained compounds was confirmed by mass spectrometry and ¹H NMR spectroscopy. The structure of one of the chalcones was proved by X-ray structural analysis. The obtained compounds can be used for the synthesis of 1,4-benzodiazepines with 5-arylvinyl substituents.

Key words: acetophenone, benzaldehyde, chalcone, condensation, diazepine.

REFERENCES

1. Panasenko A. I. *Sintez i svojstva nekotoryh proizvodnyh halkona*. Vestnik TGU, 2007, vol. 12, no 6, pp. 663–664.
2. Mokle S.S., Khansole S. V., Patil R. B. Vibhute Y. B. *Synthesis and antibacterial activity of some new chalcones and flavones having 2-chloro-8-methoxyquinolinyl moiety*. International Journal of Pharma and Bio Sciences 2010, vol. 1, no 1, pp. 1–7. <https://doi.org/10.5138/ijaps.2010.0976.1055.01001>
3. Liu J.-J., Zhang L., Lou J.-M., Wu C.-Y. *Chalcone derivative, chana 1 induces inhibition of cell proliferation and prevents metastasis of pancreatic carcinoma*. Adv. Biomed. Pharma, 2015, vol. 2, no 3, pp. 115–119.
4. Jarvill-Taylor K.J., Anderson R.A., Graves D.J. *A hydroxychalcone derived from cinnamon functions as a mimetic for insulin in 3T3-L1 adipocytes*. J. Amer. College of Nutrition, 2001, vol. 20, no 4, pp. 327–336. <https://doi.org/10.1080/07315724.2001.10719053>
5. Marek C.B., Itinose A.M. *Compounds isolated from Harpalyce brasiliana Benth and their pharmacological properties*. J. Med. Plants Res, 2014, vol. 8, no 19, pp. 703–708. <https://doi.org/10.5897/jmpr2013.5224>

6. Zenger K. *In Vitro Studies of the Hepatotoxic and Hepatoprotective Potential and Metabolism of Chalcones and a Tacrine-Silibinin Conjugate*. Diss. Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.). Regensburg, 2013, 241 p.
7. Chelghoum M., Bahnous M., Bouraiou A., Bouacida S., Belfaitah A. *An efficient and rapid intramolecular aza-Michael addition of 20-aminochalcones using ionic liquids as recyclable reaction media*. Tetrahedron Letters, 2012, vol. 53, no 32, pp. 4059–4061. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.05.097>
8. Asiri A.M., Marwani H.M., Alamry K.A., Al-Amoudi M.S., Khan S.A., El-Daly S.A. *Green synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of bis-chalcones*. Int. J. Electrochem. Sci., 2014, vol. 9, no 2, pp. 799–809. Available at: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90200799.pdf>
9. Gandhimathi R., Vinitha G., Dhanasekaran R. *Effect of substituent position on the properties of chalcone isomer single crystals*. J. Cryst. Proc. Technol., 2013, vol. 3, no. 4, pp. 148–155. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2013.34023>
10. Rajesh Kumar P.C., Ravindrachary V., Janardhana K., Manjunath H.R., Karegouda P., Crasta V., Sridhar M.A. *Optical and structural properties of chalcone NLO single crystals*. J. Mol. Struct., 2011, vol. 1005, no. 1–3, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.07.038>
11. Evranos Aksöz B., Ertan R. *Chemical and Structural Properties of Chalcones I*. FABAD J. Pharm. Sci., 2011, vol. 36, no 4, pp. 223–242. Available at: <https://dergi.fabad.org.tr/pdf/volum36/issue4/223-242.pdf>
12. Donnelly J.A., Farrell D.F. *The chemistry of 2'-amino analogues of 2'-hydroxychalcone and its derivatives*. J. Org. Chem., 1990, vol. 55, no 6, pp. 1757–1761. <https://doi.org/10.1021/jo00293a017>
13. Kumar S., Verma N., Zubair S., Faisal S.M., Kazmi S., Chakraborty S., Owais M., Ahmed N. *Design and synthesis of novel nonsteroidal phytoestrogen-based probes as potential biomarker: evaluation of anticancer activity and docking studies*. J. Heterocyclic Chem., 2017, vol. 54, no 4, pp. 2242–2257. <https://doi.org/10.1002/jhet.2812>
14. Conrad R.A., White W.A. *4(1H)-Oxocinnoline-3-carboxylic acid derivatives*. Patent US4379929 Eli Lilly and Company, no 245564, publ. 12.04.83.

УДК 546.171.1:541.183

Р. Є. Хома^{1,2}, Н. М. Абрамова¹, С. А. Кіро¹, І. М. Книш¹¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

ЗАХИСТ ОРГАНІВ ДИХАННЯ ВІД ДІЇ АМІАКУ

У статті розглянуто питання захисту органів дихання від токсичної дії аміаку. Детально обговорюються його фізико-хімічні властивості та токсикологічні характеристики; наведено аварійні гігієнічні регламенти та референтні рівні концентрації NH_3 у повітрі залежно від тяжкості можливих ефектів. Дослідження захисних характеристик розроблених імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС) у складі газо-поглинального патрона респіратора «Клен-К1» проводили сухими та зволоженими зразками в динамічних умовах наближених до реальної експлуатації засобів захисту органів дихання. Показано, що вологість газоповітряної суміші грає вирішальну роль ефективності хемосорбції аміаку, вона активує захисні властивості ІВХС на основі лимонної кислоти, гліцерину та хлориду натрію. Наявність «вільної» води забезпечує більш повне «спрацьовування» зазначеного ІВХС по даному токсиканту.

Ключові слова: аміак, фізико-хімічні властивості, токсичність, хемосорбція.

В останній час в засобах масової інформації різного рівня (у тому числі закордонних) мусується можливість руйнування в результаті бойових дій різноманітних об'єктів інфраструктури для виробництва, зберігання та транспортування аварійно-хімічних небезпечних речовин (АХНР), що спричинить їх викиди в атмосферу; з цього приводу висловлюються і члени уряду України [1]. При цьому називаються АХНР (аміак і хлор) та надаються рекомендації щодо дій цивільного населення під час евакуації з зони хімічного ураження, зокрема використання в якості засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) ватно-марлевих пов'язок.

Очевидно, інформування цивільного населення про можливі загрози –безперечна необхідність. Проте до змісту інформації, що озвучується або/і публікується, слід ставитись більш відповідально. Наприклад, хоча б, пояснити, чому аміак IV класу небезпеки ($\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 20 \text{ мг/м}^3$ [2]) представляє велику небезпеку, у порівнянні із хлором, котрий відноситься до токсикантів II класу небезпеки ($\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 1,0 \text{ мг/м}^3$ [2]).

По-перше, для захисту від дії бойових отруйних речовин (БОР) застосовуються коштовні ізолюючі засоби індивідуального захисту (ЗІЗ), котрими насамперед забезпечуються військовослужбовці і бійці спецпідрозділів, тобто такі ЗІЗ практично недоступні цивільному населенню. До речі, застосування БОР заборонено ще в 1997 році згідно з Конвенцією про хімічну зброю, до якої приєдналися майже всі держави світу [3, 4].

По-друге, застосування ватно-марлевих пов'язок у якості ЗІЗОД – анахронізм. Розвинуті країни відмовились від схожих ЗІЗОД на початку 60-х років минулого століття, оскільки їх застосування створює лише ілюзію захисту. В умовах ж

надзвичайних ситуацій (НС) рівень забруднення повітря може перевищувати ГДК в десятки разів.

В даній статті подано результати досліджень співробітників ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України, спрямованих на розробку доступних хемосорбентів основних газів (зокрема, NH_3) респіраторного призначення. Насамперед розглянемо питання щодо фізико-хімічних властивостей та токсикологічних характеристик аміаку.

Основність аміаку за Льюїсом

У межах концепції «жорстких» та «м'яких» кислот і основ (ЖМКО) Пірсона [6] аміак зазвичай розглядається як «жорстка» основа Льюїса. Енергія спорідненості до протону для NH_3 дорівнює $853,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; основність у газовій фазі – $819,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [7]. Існує кілька шкал льюїсівської основності (кислотності) [8]. В межах ЖМКО використовуються шкали електронегативності ($\chi = 2,9 \text{ eV}$) та жорсткості ($\eta = 7,9 \text{ eV}$) [7], основності по I_2 ($pK_{\text{BI}2} = 1,76$) [8], основності акцепторів водневого зв'язку ($pK_{\text{ВНХ}} = 1,74$) [9], основності дативного зв'язування [10] із BF_3 ($D^0 = 72,85 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [11]), BCl_3 ($D^0 = 87,92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [12]); Li^+ -катионної ($\Delta G_{298}^0 = 126,36 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [12], Na^+ -катионної ($\Delta G_{298}^0 = 77,82 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [13], K^+ -катионної ($\Delta G_{298}^0 = 47,37 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [15] та Ga^+ -катионної основності ($\Delta G_{298}^0 = 103,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [14]; ентальпійну шкалу утворення водневого зв'язку з 4-фторфенолом у CCl_4 ($\Delta H^0 = -31,49 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta S_{298}^0 = -53,1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^0 = 15,65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) або електронну енергію утворення водневого зв'язку, із H_2O у вакуумі ($\Delta E_{\text{el}} = -23,03 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [15]; у рівнянні Драго оперують електростатичною ($E_A = 4,73$) та ковалентною ($C_A = 4,17$) складовою [16].

Фізико-хімічні властивості аміаку

Аміак – безбарвний газ із характерним різким запахом; легко зріджується через сильний водневий зв'язок між молекулами; рідина кипить при $-33,1^\circ\text{C}$ і замерзає, утворюючи білі кристали при $-77,7^\circ\text{C}$ [17].

Розчинність аміаку у воді надзвичайно велика – близько 1200 об'ємів (при 0°C) або 700 об'ємів (при 20°C) в об'ємі води [17]. Молекулярний комплекс $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ експериментально вивчений методами мікрохвильової та дальньої інфрачервоної спектроскопії [18, 19] та теоретично на рівні *ab initio* [20]. Дональдсоном [21] при дослідженні водних розчинів аміаку методами тензіометрії, капілярного підйому і *ab initio* вивчена будова, термодинаміка та кінетика утворення комплексів $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, 2$; зроблено висновок про циклічну структуру $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, де молекули пов'язані водневими зв'язками. Автори [22] зафіксували існування кластеру $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_4$, який є результатом перенесення одного протона від молекули води до молекули аміаку. Кластер $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-OH}^-$ складається з трьох молекул води між двома протиіонами. Зазначені молекули води зв'язуються з трьома атомами водню амонійного катіону за допомогою водневих зв'язків $\text{N-H}\cdots\text{O}$, в яких вода виступає як акцептор [22]. У той же час, кожна молекула води утворює другий водневий зв'язок $\text{O-H}\cdots\text{O}$ з атомом кисню OH^- іону, який виступає у ролі акцептору. При кімнатній температурі розрахункові значення вільної енергії та ентальпії перенесення протону $\text{вода} \rightarrow \text{аміак}$ складають $-109,9$ і $-104,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, відповідно [23], що узгоджується з експериментальними даними.

Механізм розчинення аміаку у воді докладно описаний авторами [24–26] та може бути представлений наступними рівновагами



де $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{NH}_{3(aq)}$ – аміак у газовій фазі та розчинений у воді, відповідно.



Авторами [26] запропоновано рівняння:

$$H_{\text{NH}_3}^* = H_{\text{NH}_3} \left(1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right), \quad (4)$$

яке поєднує загальне розчинення NH_3 у воді (ефективну константу Генрі, $H_{\text{NH}_3}^*$), фізичне розчинення аміаку у воді (константу Генрі, H_{NH_3}), константу кислотно-основної дисоціації $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K_b) та кислотність середовища. Водний розчин аміаку, так званий «гідроксид амонію», відноситься до асоційованих електролітів [27] слабкої сили ($\text{p}K_b = 4,76$ [28]); рівновага (3) сильно зміщена у бік гідрату аміаку.

Завдяки своїм електронодонорним властивостям молекули NH_3 можуть входити як ліганди до складу комплексних сполук [29].

Токсичність аміаку

Токсичні характеристики аміаку, як і будь-якої іншої сполуки, обумовлені його фізико-хімічними властивостями [30–32]. Аміак діє на слизові оболонки верхніх дихальних шляхів і очей. Інтоксикація аміаком відбувається у декілька стадій [33]. Спочатку порушення відбуваються у печінці. Ще до появи коми в печінці гальмуються процеси, пов'язані з енергозабезпеченням усіх тканин та клітин організму. Насамперед у печінці послаблюється гліюконеогенез, потім знижується вміст кетонів тіл; у крові до 10-ї хвилини кетонів тіла ледь виявляються – виникає стан коми. Лише в цей час починають змінюватися біохімічні показники мозку. З початком судом різко зменшується вміст АТФ у мозку. Гостра інтоксикація аміаком прямо пов'язана з порушенням розподілу метаболітів у крові, печінці та мозку, зі зниженням тканинних рівнів АТФ та накопиченням лактату в тканинах, з порушенням аеробного гліколізу, тощо.

Небезпека інтоксикації аміаком існує на підприємствах різних галузей промисловості та прилеглих до них територій, включаючи виробництво добрив, вибухових речовин і азотної кислоти [17]. Аміак також використовується як основний газ-охолоджувач в холодильних установках. Різноманітність джерел виділення аміаку та масштаби використання холодильних установок і кількості задіяного персоналу робить видалення NH_3 з навколишнього повітря однією із найважливіших задач промислової і громадської гігієни.

При розробці хемосорбентів аміаку для спорядження протигазових елементів (ПГЕ) респіраторного призначення поряд зі значеннями його ГДК [2, 34] також, очевидно, необхідно враховувати інші його токсикологічні характеристики, представлені в табл. 1.

Таблиця 1
Аварійні гігієнічні регламенти та референтні концентрації аміаку [35, 36]

Table 1

Ammonia emergency hygiene regulations and reference levels [35, 36]

Аварійні референтні концентрації (мг/м³)			
		TEEL0	17,38
ERPG1	17,4	TEEL1	20,86
ERPG2	104,3	TEEL2	111,25
ERPG3	521,5	TEEL3	764,83
Рівні гострої інгаляційної експозиції (мг/м³)			
Час, хв	AEGL1	AEGL2	AEGL3
10	21,0	153,0	1877,3
30	21,0	153,0	1112,5
60	21,0	111,3	764,8
240	21,0	76,5	382,4
480	21,0	76,5	271,2

Залежно від важкості можливих ефектів виділяють такі різновиди референтних (безпечних) концентрацій для гострих впливів: 0-а група – суб'єктивні, швидко оборотні ефекти, що включають рефлекторні реакції; 1-а – легкі, швидко оборотні шкідливі ефекти, що не змінюють звичайну активність і не вимагають застосування лікарських препаратів; 2-а – важкі ефекти, що порушують функції органів та/або утруднюють дії щодо самопорятунку та потребують медичного втручання; 3-я група за ступенем тяжкості ефектів – ефекти, що загрожують життю та здоров'ю населення [37].

При виборі ЗІЗОД користувачами, що знаходяться в умовах аварійного 30-хвилинного виробничого впливу, використовується рівень, безпосередньо небезпечний для життя та/або здоров'я (IDLH), який встановлюється Національним інститутом професійної безпеки та здоров'я (NIOSH) [38, 39]. В умовах, коли концентрація токсиканту в забрудненні вище за IDLH, рекомендується використовувати ізолюючі ЗІЗОД з примусовою подачею очищеного повітря.

Для оцінки ризику в аварійних умовах використовуються також референтні концентрації 2-го рівня. Такі концентрації встановлені Агентством з охорони навколишнього середовища США (AEGL – рекомендований допустимий рівень гострого інгаляційного впливу), Американською асоціацією промислових гігієністів (ERPG – рекомендований рівень одногодинного впливу для планування робіт, що

проводяться при аварійних ситуаціях) та Міністерством енергетики США (TEEL – прогнозовані часові межі аварійного впливу) [36, 40]. Слід зазначити, що для NH_3 значення ERPG1, AEGL1, TEEL1 та ПДК_{р.з.} (20 мг/м³) можна порівняти.

Очевидно, під час евакуації цивільного населення з зони хімічного ураження поряд з вище згаданими показниками токсичності (ПДК_{р.з.}) слід враховувати AEGL2 – як допустимий вміст токсиканта в підмасковому просторі.

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРОБКИ ХЕМОСОРБЕНТУ АМІАКУ

Найбільш поширеним сорбентом для спорядження газопоглинальних патронів респіраторів і промислових протигазів є активоване вугілля (АВ) різного походження (вугільне, деревне та кокосове) через його високу площу питомої поверхні (в діапазоні 500–1500 м²/г) і пористість. Якщо АВ не модифіковано хімічно активними сполуками, то воно не має високої хімічної селективності (фізична сорбція) щодо аміаку. Крім того при значній вологості і температурі повітря сорбційна здатність АВ зменшується і можлива десорбція аміаку так, як шар сорбенту продувається повітрям [41]. Для підсилення хімічної селективності щодо аміаку АВ просочують солями d-металів і сорбція відбувається за рахунок утворення комплексних сполук між катіонами вказаних металів і аміаком [42].

Альтернативою вугільним гранульованим сорбентам для спорядження газопоглинаючих патронів легких респіраторів є іонообмінні волокнисті матеріали [43] або імпрегновані волокнисті хемосорбенти (ІВХС) [44], які поглинають аміак за рахунок реакцій соле- або комплексоутворення. Волокна діаметром 10–30 мкм забезпечують рівнодоступність всієї поверхні та на відміну від гранульованого АВ, газопоглинальні патрони споряджені ІВМ або ІВХС мають значно менші масу (в 3–5 разів) і опір диханню. Для отримання ІВХС основних газів (зокрема, аміаку) здійснюють просочування волокнистих носіїв (ВН) різної природи водними розчинами двох- та багатоосновних кислот або солей 3d-металів. Поліпшення захисних характеристик ІВХС як кислих, так і основних газів здійснюють шляхом додавання до їх складу різних модифікуючих добавок [45].

В даній роботі для отримання ІВХС взято за основу водний розчин [46] широко доступної практично нетоксичної лимонної кислоти (СА), що використовується в харчовій та фармацевтичній промисловості [47].

Методика експерименту. В якості волокнистого носія (ВН) нами було вибрано неткане голкопробивне сорбційно-фільтруюче полотно СФМ-ОЦ (ТУ У33.1–01530125–015:2007) товщиною 4 мм та поверхневою густиною 300 г/м². Просочуючі розчини готували на основі моногідрату лимонної кислоти кваліфікації «хч»; як модифікатори використовували гліцерин (ГІ) «фармакопейний» та хлорид натрію «чда». Просочування ВН водними розчинами здійснювали із розрахунку 1,0 л розчину на 1,0 м² носія. Зразки сушили на повітрі 20–25 хв.

Дослідження сорбційних характеристик ІВХС у складі газопоглинального патрону (ГП) респіратору «Клен-К1» [48] (d = 7,9 см; число шарів – 6) проводили сухими та зволженими зразками в динамічних умовах, наближених до реальної експлуатації ЗІЗОД: концентрація NH_3 в ГПС – 700 ± 30 мг/м³ (35 ГДК) [49], відносна вологість ГПС $\phi = 0 \div 72\%$ (лінійна швидкість потоку ГПС – 5,1 см/с). Для вимірювання вхідної і проскокової концентрації аміаку використовували калібро-

ваний на NH_3 газоаналізатор безперервної дії «Коліон-1В» з фотоіонізаційним детектором.

Вміст CA в зразках ІВХС та ступінь їх «спрацьовування» по NH_3 контролювали алкаліметричним титруванням (титрант – водний розчин 0,5 М NaOH з кондуктометричним детектуванням), подібно [50].

Мікроскопічні дослідження морфології зразків ІВХС проводилися методом сканівної електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехія). Дослідження мікоморфології отриманих ІВХС проводили шляхом сканування їхньої поверхні для повітряно-сухих зразків, нанесених на графітовий скотч в режимі вторинних електронів (SEI).

При захисну ефективність ІВХС у складі ГП респіратора «Клен-К1» судили за часом захисної дії, який фіксували в той момент, коли концентрація NH_3 за ГП сягала 20 мг/м^3 ($\tau_{\text{ГДК}}$).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

На першому етапі досліджень було встановлено, що сорбційна здатність щодо аміаку вибраного ВН практично дорівнює нулю; проведено удосконалення вже існуючої рецептури [37] приготування розчинів для просочення голкопробивного ВН. Дослідним шляхом виявлено, що для того, щоб захисні характеристики ГП задовольняли умовам [49] ($\tau_{\text{ГДК}} \geq 50 \text{ хв}$ у зазначених вище умовах) концентрація CA у просочуючому розчині повинна становити не менше 40%.

Згідно даним електронної мікроскопії (рис. 1) зразку ІВХС-40СА (отриманого шляхом просочування водним 40,0% розчином CA) кристали CA нерівномірно

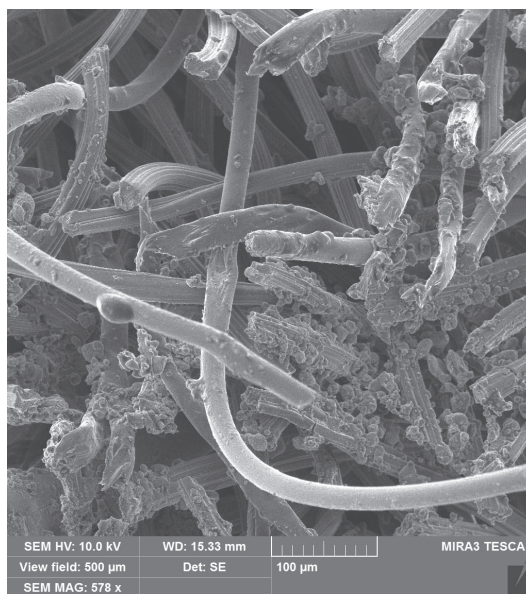


Рис. 1. СЕМ-зображення ІВХС-40СА.

Fig. 1. SEM image of IFCS-40CA.

розташовуються на поверхні волокон носія, утворюючи скупчення у міжволоконному просторі. Для досягнення рівномірного розподілу *CA* на поверхні волокон та підвищення адгезії до складу просочуючого розчину було додано *Gl* та хлорид натрію, подібно [44, 45]. Встановлено, що оптимальний склад вказаного розчину: 40,0% $C_3H_5O(COOH)_3$, 3,3% $C_3H_5(OH)_3$ та 1,0% $NaCl$, за допомогою якого були виготовлені зразки *IBXC-CA-Gl-NaCl*, захисні властивості яких щодо NH_3 в подальшому були дослідженні у складі ГП.

Згідно даним рис. 2, при спрацюванні по NH_3 зразків *IBXC-CA-Gl-NaCl* відбувається збільшення їх маси, яка в декілька раз вища, ніж маса хемосорбованого аміаку. Залежність вказаних величин описується рівнянням (5):

$$\Delta m_{IBXC} = 12,17 \cdot m(NH_3) - 0,1907; R^2 = 0,9928; n = 12. \quad (5)$$

Очевидно, описане вище пов'язано із гідратацією продукту хемосорбції – дигідроцитрату амонію ($v(CA): v(NH_3) = 1,0: 1,0$). Маса сорбованої води визначається рівнянням виду:

$$m(H_2O) = \Delta m_{IBXC} - m(NH_3). \quad (6)$$

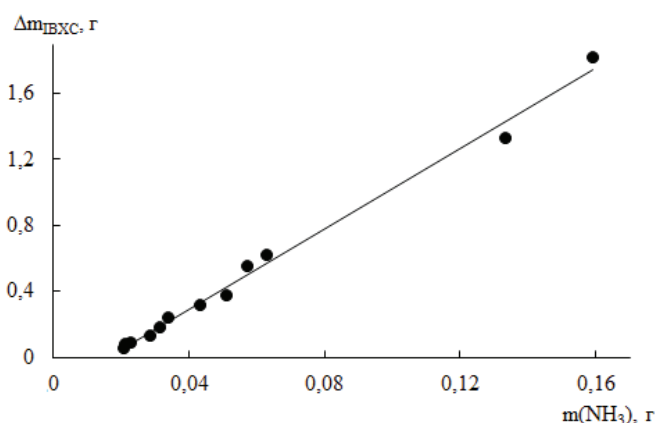


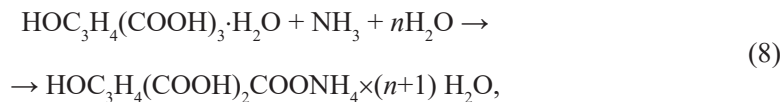
Рис. 2. Взаємозв'язок маси поглинутого NH_3 із збільшення маси *IBXC-CA-Gl-NaCl* під час його «спрацювання».

Fig. 2. Correlation between the absorbed NH_3 mass and *IFCS-CA-Gl-NaCl* mass during its «response».

Шляхом обробки рівнянь (5) та (6) отримано рівняння, яке описує зв'язок між кількостями хемосорбованого аміаку та поглинутої води за рахунок гідратації продукту хемосорбції.

$$v(H_2O) = 10,171 \cdot v(NH_3) - 0,009; R^2 = 0,9928; n = 12. \quad (7)$$

Таким чином, в результаті хемосорбції NH_3 зразками *IBXC-CA-Gl-NaCl* утворюються гідрати дигідроцитрату амонію:



Із рівняння (7) видно, що $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 10$ при $\nu(\text{NH}_3) = 1$ моль; $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COONH}_4 \times 11\text{H}_2\text{O}$ – кінцевий продукт хемосорбції NH_3 зразками IBXC–CA–GI–NaCl.

Згідно отриманим даним (рис. 3), відносне збільшення маси зразків досліджуваного IBXC ($\Delta m/m_0, \%$) супроводжується зростанням ступеня його «спрацювання» щодо аміаку ($\eta_{\text{IBXC}}, \%$). Вказана залежність описується рівнянням (9).

$$\eta_{\text{IBXC}} = -0,047 \times (\Delta m/m_0)^2 + 4,00 \times \Delta m/m_0 + 9,43; R^2 = 0,9877 \quad (9)$$

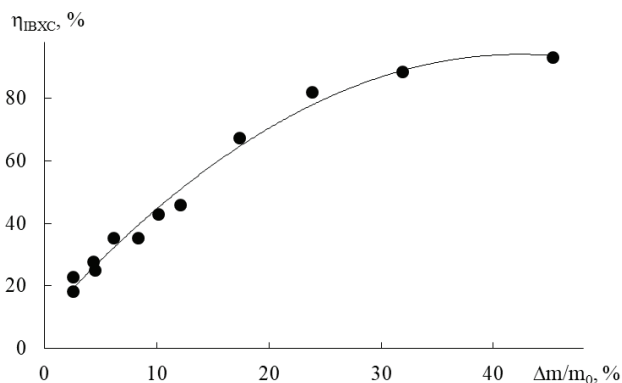


Рис. 3. Взаємозв'язок відносного збільшення маси IBXC із ступенем його «спрацювання» за NH_3 .

Fig. 3. Correlation between the relative increase in IFCS mass and its «response» to NH_3 degrees.

На рис. 4 динамічні криві хемосорбції аміаку ГП, спорядженого дисками з IBXC–CA–GI–NaCl. Як видно, зі збільшенням вологості ГПС у діапазоні 0–72% вид кривих змінюється – з'являються ділянки, де проскокова концентрація NH_3 дорівнює нулю, та їх тривалість зростає. При відносній вологості $\text{RH} \geq 52\%$ досліджуваний ГП забезпечує концентрацію токсиканту в підмасковому просторі на рівні, що не перевищує AEGL2 (60 хв). Залежність часу захисної дії $\tau_{\text{ГДК}}$ (час, протягом якого забезпечується очищення ГПС від аміаку до $\text{ГДК}_{\text{р.з.}}$) від вологості ГПС показано на рис. 5.

Мінімальне значення $\tau_{\text{ГДК}} \sim 3$ хв при $\text{RH} = 0\%$ свідчить про відсутність сорбції аміаку попередньо висушеними зразками IBXC в умовах сухої ГПС. Зі збільшенням вологості ГПС $\tau_{\text{ГДК}}$ значно зростає, але лише при $\text{RH} \geq 47\%$ перевищує нормовані вимоги для протигазових фільтрів класу K1. Тобто вологість ГПС активує захисні властивості IBXC, а необхідною умовою хемосорбції аміаку є наявність «вільної» води на його поверхні, подібно [44]. На рис. 6 показано пошарове відносне збільшення маси зразків IBXC–CA–GI–NaCl (по відношенню до початкової)

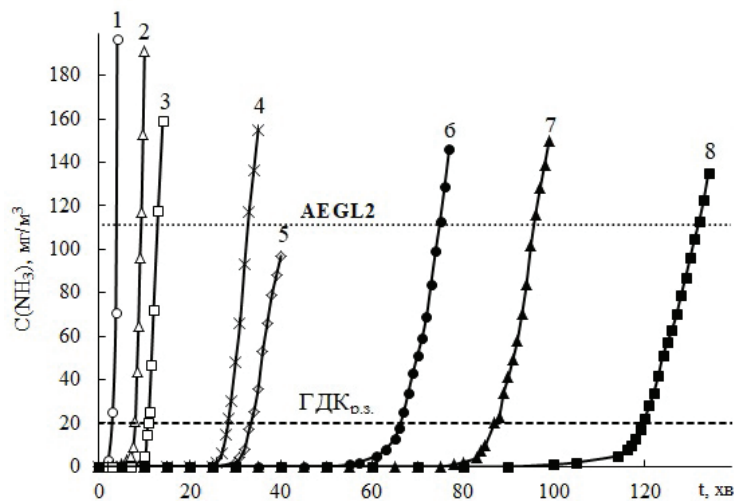


Рис. 4. Залежності проскокової концентрації аміаку для ГП, спорядженого дисками з ІВХС–СА-ГІ-NaCl, від часу фільтрування при різній вологості (RH) ГПС, $C_{ax} = 700 \pm 30$ mg/m^3 . RH, %: 0 (1); 15 (2); 20 (3); 35 (4); 40 (5); 52 (6); 63 (7); 72 (8).

Fig. 4. Dependence of the slip-through ammonia concentration for the GP equipped with disks with IVHCS-CA-GI-NaCl, on the time of filtration at different humidity (RH) of the GPS, $C_{in} = 700 \pm 30$ mg/m^3 . RH, %: 0 (1); 15 (2); 20 (3); 35 (4); 40 (5); 52 (6); 63 (7); 72 (8).

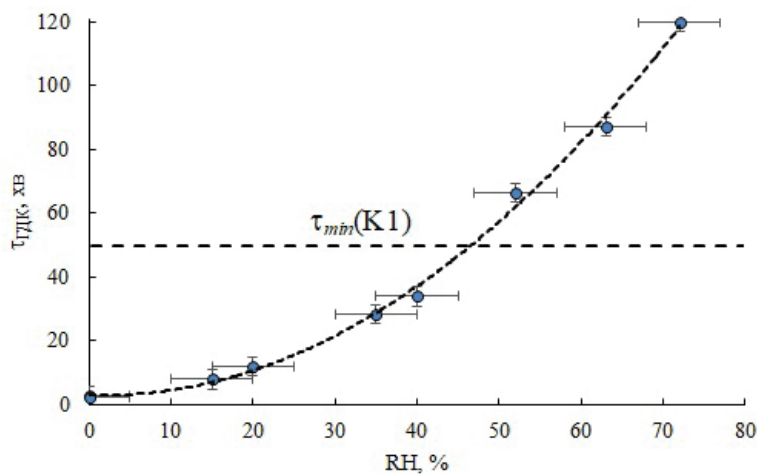


Рис. 5. Залежність часу захисної дії ($\tau_{ГДК}$) від вологості ГПС, горизонтальна лінія – мінімальний час захисної дії протигазових фільтрів класу K1(аміак).

Fig. 5. Dependence of the protective action time (τ_{TVL}) on the GAM humidity, the horizontal line is the minimum protective action time of gas filters of class K1 (ammonia).

під час «спрацювання» по досліджуваному токсиканту. Враховуючи дані, наведені на рис. 6, і відмічені вище кореляції слід відмітити таке. Ступінь спрацювання зразків IBXC-CA-GI-NaCl по NH_3 (захисна ефективність) зменшується в напрямку течії ГПС, так як зменшується кількість «вільної» води, що присутній у кожному наступному шару.

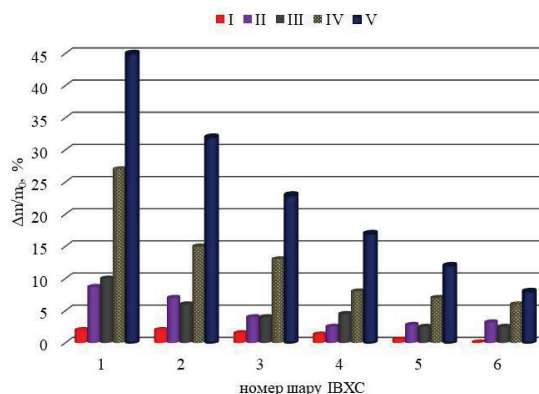


Рис. 6. Відносне збільшення маси зразків IBXC-CA-GI-NaCl під час хемосорбції аміаку. RH,%: 20 (I); 35 (II); 40 (III); 52 (IV); 72 (V).

Fig. 6. Relative increase in IVCS-CA-GI-NaCl discs mass during ammonia chemisorption. RH,%: 20 (I); 35 (II); 40 (III); 52 (IV); 72 (V).

Слід також відзначити, що на відміну від модифікованого АВ, при використанні IBXC-CA-GI-NaCl відсутня конкуренція між адсорбцією молекул води та аміаку; навпаки, вологість IBXC сприяє хемосорбції аміаку. Тому для підвищення ефективності хемосорбції аміаку достатнє попереднє зволоження IBXC-CA-GI-NaCl перед спорядженням газопоглинального патрона за рахунок вологості атмосферного повітря, наприклад, шляхом знаходження зразків IBXC-CA-GI-NaCl у атмосферному повітрі з RH = 45% протягом 1 години. При цьому маса зразків IBXC-CA-GI-NaCl за рахунок сорбції вологи атмосферного повітря збільшилась на 8,5%. Результати визначення часу захисної дії ($\tau_{ГДК}^*$) газопоглинального патрона, спорядженого попередньо зволеними зразками IBXC-CA-GI-NaCl представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив попереднього зволоження зразків IBXC-CA-GI-NaCl на їх захисну ефективність

Table 2

IVCS-CA-GI-NaCl samples preliminary moistening influence on their protective efficiency

Вологість ГПС, %	Попередньо зволожений IBXC	Попередньо висушений IBXC	$\tau_{ГДК}^* / \tau_{ГДК}$
	$\tau_{ГДК}^*, \text{хв}$	$\tau_{ГДК}, \text{хв}$	
35	52	28	1,9
40	76	34	2,2

Згідно отриманим даним (табл. 2), попереднє зволоження IBXC-CA-GI-NaCl суттєво (~ 2 рази) збільшує час захисної дії ГП.

Отже ГП, споряджені розробленими зразками IVCS-CA-GI-NaCl , забезпечують нормовані вимоги для протигазових фільтрів класу К1 (аміак) при вологості вдихуваного повітря $\geq 30\%$. Наявність «вільної» води забезпечує більш повне «спрацювання» вказаного хемосорбенту по даному токсиканту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Міндовкілья порівняло забруднення повітря через війну з роком роботи металургійного підприємства. 01.05.2022. URL: <https://www.ukrinform.ua/rubric-ato/>
2. Наказ МОЗ України «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони» № 1596 від 14.07.2020
3. Abu-Qare A.W., Abou-Donia M.B. Sarin: health effects, metabolism, and methods of analysis. // Food Chem. Toxicol. – 2002. – Vol. 40, N10. – P. 1327–1333. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00079-0](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00079-0)
4. Chemical Weapons Convention. Organization for the prohibition of Chemical Weapons. URL: <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention>
5. Pearson R. G. Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept // Coord. Chem. Rev. – 1990. – Vol. 100. – P. 403–425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
6. Hunter E.P.L., Lias S. G. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Aupdate // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – Vol. 27, N3. – P. 413–656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>
7. Laurence C., Gal J.-F. Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement. John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
8. Laurence C., Graton J., Berthelot M., El Ghomari M.J. The Diiodine Basicity Scale: Toward a General Halogen-Bond Basicity Scale. // Chem. Eur. J. – 2011. – Vol. 17, N37. – P. 10431–10444. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201101071>
9. Green A.J., Popelier P.L.A. Theoretical Prediction of Hydrogen-Bond Basicity pK_{BHX} Using Quantum Chemical Topology Descriptors. // J. Chem. Inf. Model. – 2014. – Vol. 54, N2. – P. 553–561. <https://doi.org/10.1021/ci400657c>
10. Tao F.F., Bernasek S.L. Dative Bonding of Organic Molecules. In book: Functionalization of Semiconductor Surfaces (Tao/Semiconductor Surfaces). – 2012. – P. 193–231. <https://doi.org/10.1002/9781118199770.ch8>
11. Jonas V., Frenking G., Reetz M. T. Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , and SO_2 . // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116, N19. – P. 8741–8753. <https://doi.org/10.1021/ja00098a037>
12. Jover J., Bosque R., Sales J. Determination of Lithium Cation Basicity from Molecular Structure. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2004. – Vol. 44, N5. – P. 1727–1736. <https://doi.org/10.1021/ci0498362>
13. Burk P., Sults M.-L., Tammiku-Taul J. Comparative calculations of alkali metal cation basicities of some Lewis bases. // Proc. Estonian Acad. Sci., Chem. – 2007. – Vol. 56, N3. – P. 107–121. <https://doi.org/10.3176/chem.2007.3.01>
14. Brea O., Mó O., Yáñez M. Ga^+ Basicity and Affinity Scales Based on High-Level Ab Initio Calculations. // Chem. Phys. Chem. – 2015. – Vol. 16, N15. – P. 3206–3213. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500574>
15. Graton J., Berthelot M., Besseau F., Laurence C. An Enthalpic Scale of Hydrogen-Bond Basicity. 3. Ammonia, Primary, Secondary, and Tertiary Amines. // J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70, N20. – P. 7892–7901. <https://doi.org/10.1021/jo050535g>
16. Vogel G.C., Drago R.S. The ECW Model // J. Chem. Educ. – 1996. – Vol. 73, N8. – P. 701–707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
17. Appl M. Ammonia 1. Introduction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2012. – Vol. 3. – P. 107–137. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub3
18. Herbine P., Hu T.A., Johnson G., Dyke T.R. The structure of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ and free internal rotation effects. // J. Chem. Phys. – 1990. – Vol. 93, N8. – P. 5485–5495. <https://doi.org/10.1063/1.459618>
19. Stockman P.A., Bumgarner R.E., Suzuki S., Blake G.A. Microwave and tunable far-infrared laser spectroscopy of the ammonia–water dimer // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 96, N4. – P. 2496–2510. <https://doi.org/10.1063/1.462054>
20. Sadlej J., Moszynski R., Dobrowolski C. Cz., Mazurek A.P. Structure and Energetics of the Weakly Bound $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ Complex. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103, N42. – P. 8528–8536. <https://doi.org/10.1021/jp991581l>

21. Donaldson D.J. Adsorption of Atmospheric Gases at the Air–Water Interface. I. NH_3 // *J. Phys. Chem. A.*– 1999.– Vol. 103, N1.– P. 62–70. <https://doi.org/10.1021/jp9833247>
22. Lee C., Fitzgerald G., Planas M., Novoa J.J. Ionization of Bases in Water: Structure and Stability of the $\text{NH}_4^+\cdots\text{OH}^-$ Ionic Forms in Ammonia–Water Clusters. // *J. Phys. Chem.*– 1996.– Vol. 100, N18.– P. 7398–7404. <https://doi.org/10.1021/jp953360v>
23. Malloum A., Conradie J. Water-ammonia and water-acetonitrile proton transfer free energy // *J. Mol. Liq.*– 2020.– Vol. 318.– An 114300. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114300>
24. Rizvi S.S.H., Heidemann R. A. Vapor-liquid equilibria in the ammonia-water system. // *J. Chem. Eng. Data.*– 1987.– Vol. 32, N2.– P. 183–191. <https://doi.org/10.1021/je00048a017>
25. Smolen T.M., Manley D.B., Poling B.E. Vapor-liquid equilibrium data for the ammonia-water system and its description with a modified cubic equation of state. // *J. Chem. Eng. Data.*– 1991.– Vol. 36, N2.– P. 202–208. <https://doi.org/10.1021/je00002a017>
26. Shi Q., Davidovits P., Jayne J.T., Worsnop D.R., Kolb C.E. Uptake of Gas-Phase Ammonia. 1. Uptake by Aqueous Surfaces as a Function of pH. // *J. Phys. Chem. A.*– 1999.– Vol. 103, N44.– P. 8812–8823. <https://doi.org/10.1021/jp991696p>
27. Щербakov В.В., Артемкина Ю.М., Пономарева Т.Н., Кириллов А.Д. Электропроводность системы аммиак–вода. // *Журн. неорган. химии.*– 2009.– Т. 54, № 2.– С. 321–323.
28. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник химика. К.: Наукова думка, 1974.– 991 с.
29. House D.A. Ammonia & N-Donor Ligands. // *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.*– Wiley, 2006.– 27 p. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia009>
30. Тепикина Л.А. Научно-методические основы ускоренной оценки токсичности и опасности веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Авт. дисс. ... докт. мед.наук. 04.00.07. Москва, 2007.– 41 с.
31. Раевский О.А., Модина Е.А., Раевская О.Е. Компьютерные модели взаимосвязи структуры органических соединений и их ингаляционной токсичности. // *Хим.-фарм. журн.*– 2011.– Т. 45, № 3.– С. 36–40.
32. Трушков В.Ф., Перминов К.А., Сапожникова В.В., Игнатова О.Л. Оценка взаимосвязи свойств химических соединений и их токсичности для единого гигиенического нормирования химических веществ // *Гигиена и санитария.*– 2013.– № 2.– С. 87–90.
33. Косенко Е.А. Внутриклеточные механизмы токсичности аммиака. Дисс. ... докт. биол. наук. 03.00.04. Пушино, 1999.– 218 с.
34. ДСП-201–97. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами). МОЗ України N201 від 09.07.1997.
35. Аммиак. <http://www.rihtop.ru/diagnoseassistant/Substance.aspx?id=98>
36. Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals. Vol. 6. National Research Council (US). Committee on Acute Exposure Guideline Levels. Washington: National Academies Press, 2008.– 318 p. <https://doi.org/10.17226/12018>
37. Скворцова Н.С. Характеристика риска для здоровья населения при кратковременном и хроническом воздействии химических веществ, загрязняющих атмосферный воздух г. Москвы. Авт. ... канд. мед. наук. 14.00.07 – Гигиена. Москва, 2004. 24 с.
38. Бородин А.Е. Эколого-географические основы оценки риска здоровью населения староосвоенных регионов (на примере Ярославской области). Дисс. ... канд. геогр. наук, 25.00.36, 25.00.24. Ярославль, 2017.– 275 с.
39. Kaptsov V.A., Chirkin A.V. Requirements to respiratory protection for workers (World practices reviewed). // *Health Risk Anal.*– 2020.– N4.– P. 188–195. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.4.21.eng>
40. Craig D.K., Davis J.S., Hansen D.J., Petrocchi A.J., Powell T.J., Tuccinardi T.E. Derivation of temporary emergency exposure limits (TEELs). // *J. Appl. Toxicol.*– 2000.– Vol. 20, N1.– P. 11–20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1263\(200001/02\)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(200001/02)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q)
41. Bandosz T.J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier, Oxford, 2006.– P. 475–528.
42. Bandosz T.J., Petit C. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. // *J. Colloid Interface Sci.*– 2009.– Vol. 338, N2.– P. 329–345. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.039>
43. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R. M., Khoma R. E. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. // *Укр. хім. журн.*– 2021.– Т. 87, № 7.– С. 11–32. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
44. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Книш І.М. Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2022.– Т. 27, № 1.– С. 6–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297)
45. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы(IV) волокнистым материалом, импрегни-

- роvanным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020.– Т. 25, № 4.– С. 56–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
46. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С., Гальбрайт Л.С., Лишевская М.О., Захаренко В.Н. Импрегнированные сорбционно-активные волокнистые материалы // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11–13 сентября 2002 г.).– Одесса: Астропринт, 2002.– С. 422–431.
47. Apelblat A. Citric acid. Springer, 2014.– 357 p.
48. ТУ У 32.9-01530125-007:2022. Респіратори «Клен»
49. ДСТУ EN14387:2017 (EN14387:2004 + A1:2008, IDT). Засоби індивідуального захисту органів дихання. Фільтри протигазові та фільтри скomboвані. Вимоги, випробування, маркування. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2018.
50. ДСТУ ГОСТ 908:2006 (ГОСТ 908-2004, IDT). Кислота лимонна моногідрат харчова. Технічні умови. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2007.

Стаття надійшла до редакції 12.08.2022

R. E. Khoma^{1,2}, N. N. Abramova¹, S. A. Kiro, I. M. Knish¹

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

RESPIRATORY ORGANS PROTECTION FROM THE AMMONIA ACTION

The article deals with the issues of protection of the respiratory organs from the toxic effects of ammonia, based on the research of employees of the Physical-chemical institute for environment and human protection of MES OF Ukraine and NAS of Ukraine. The physicochemical properties of ammonia and its toxicological characteristics are discussed in detail. Emergency hygienic regulations and reference levels of its concentration in the air are given, depending on the severity of possible effects.

Activated carbon, the most widely used for equipping gas-absorbing cartridges of respirators and industrial gas masks, does not have the ability to selectively absorb ammonia without treatment with chemically active compounds. To enhance selectivity, activated carbon is infiltrated with d-metal salts and organic polybasic acids. An alternative to granular charcoal sorbents are ion-exchange fibrous materials or impregnated fibrous chemisorbents (IFCS), which have a significantly lower weight and breathing resistance. Impregnation was carried out with solutions of citric acid, and glycerol, sodium chloride, and ethanol were used as modifiers to achieve a uniform distribution of citric acid on the surface of the fibers and increase adhesion to them. The study of the sorption characteristics of IFCS as part of the gas-absorbing cartridge of the «Klen-K1» respirator was carried out with dry and moistened samples under dynamic conditions close to the actual operation of respiratory protection equipment: NH_3 concentration in the gas-air mixture 700 mg/m^3 (35 TVL), relative humidity $\varphi = 0 \div 72\%$, linear flow rate – $5,1 \text{ m/s}$. It is shown that the humidity of the gas-air mixture plays a decisive role in the efficiency of ammonia sorption, it activates the protective properties of IFCS. It has been established that gas-absorbing cartridges equipped with the developed samples of IFCS impregnated with a 40.0% solution of citric acid with the addition of 3.3% glycerol and 1.0% sodium chloride provide the normalized requirements for class K1 gas filters (ammonia) with humidity of the inhaled air $\geq 30\%$. The presence of «free» water provides a more complete «activation» of the specified chemisorbent for this toxicant.

Keywords: ammonia, physical-chemical properties, toxicity, chemisorption.

REFERENCES

1. *The Ministry of Environment compared air pollution due to the war to a year of operation of a metallurgical enterprise*. 01.05.2022. URL: <https://www.ukrinform.ua/rubric-ato/> (in Ukrainian)
2. *The Law of Ukraine «On Ensuring Sanitary and Epidemic Safety of the Population»* N1596 of 14.07.2020 (in Ukrainian)
3. Abu-Qare A.W., Abou-Donia M.B. Sarin: *health effects, metabolism, and methods of analysis*. Food Chem. Toxicol., 2002, vol. 40, no 10, pp. 1327–1333. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00079-0](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00079-0)
4. *Chemical Weapons Convention*. Organization for the prohibition of Chemical Weapons. URL: <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention>
5. Pearson R. G. *Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept*. Coord. Chem. Rev., 1990, vol. 100, pp. 403–425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
6. Hunter E.P.L., Lias S. G. *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Aupdate*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1998, vol. 27, no 3, pp. 413–656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>
7. Laurence C., Gal J.-F. *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*. John Wiley & Sons Ltd, 2010, 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
8. Laurence C., Graton J., Berthelot M., El Ghomari M.J. *The Diiodine Basicity Scale: Toward a General Halogen-Bond Basicity Scale*. Chem. Eur. J., 2011, vol. 17, no 37, pp. 10431–10444. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201101071>
9. Green A.J., Popelier P.L.A. *Theoretical Prediction of Hydrogen-Bond Basicity pK_{BHX} Using Quantum Chemical Topology Descriptors*. J. Chem. Inf. Model, 2014, vol. 54, no 2, pp. 553–561. <https://doi.org/10.1021/ci400657c>
10. Tao F.F., Bernasek S.L. *Dative Bonding of Organic Molecules*. In book: *Functionalization of Semiconductor Surfaces (Tao/Semiconductor Surfaces)*, 2012, pp. 193–231. <https://doi.org/10.1002/9781118199770.ch8>
11. Jonas V., Frenking G., Reetz M. T. *Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , $AlCl_3$, and SO_2* . J. Am. Chem. Soc., 1994, vol. 116, no 19, pp. 8741–8753. <https://doi.org/10.1021/ja00098a037>
12. Jover J., Bosque R., Sales J. *Determination of Lithium Cation Basicity from Molecular Structure*. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2004, vol. 44, no 5, pp. 1727–1736. <https://doi.org/10.1021/ci0498362>
13. Burk P., Sults M.-L., Tammiku-Taul J. *Comparative calculations of alkali metal cation basicities of some Lewis bases*. Proc. Estonian Acad. Sci., Chem, 2007, vol. 56, no 3, pp. 107–121. <https://doi.org/10.3176/chem.2007.3.01>
14. Brea O., Mó O., Yáñez M. *Ga^+ Basicity and Affinity Scales Based on High-Level Ab Initio Calculations*. Chem. Phys. Chem., 2015, vol. 16, no 15, pp. 3206–3213. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500574>
15. Graton J., Berthelot M., Besseau F., Laurence C. *An Enthalpic Scale of Hydrogen-Bond Basicity. 3. Ammonia, Primary, Secondary, and Tertiary Amines*. J. Org. Chem., 2005, vol. 70, no 20, pp. 7892–7901. <https://doi.org/10.1021/jo050535g>
16. Vogel G.C., Drago R.S. *The ECW Model*. J. Chem. Educ., 1996, vol. 73, no 8, pp. 701–707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
17. Appl M. *Ammonia* 1. Introduction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, vol. 3, pp. 107–137. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub3
18. Herbine P., Hu T.A., Johnson G., Dyke T.R. *The structure of $NH_3 \cdots H_2S$ and free internal rotation effects*. J. Chem. Phys., 1990, vol. 93, no 8, pp. 5485–5495. <https://doi.org/10.1063/1.459618>
19. Stockman P.A., Bumgarner R.E., Suzuki S., Blake G.A. *Microwave and tunable far-infrared laser spectroscopy of the ammonia–water dimer*. J. Chem. Phys., 1992, vol. 96, no 4, pp. 2496–2510. <https://doi.org/10.1063/1.462054>
20. Sadlej J., Moszynski R., Dobrowolski C. Cz., Mazurek A.P. *Structure and Energetics of the Weakly Bound $NH_3 \cdots H_2O$ Complex*. J. Phys. Chem. A., 1999, vol. 103, no 42, pp. 8528–8536. <https://doi.org/10.1021/jp9915811>
21. Donaldson D.J. *Adsorption of Atmospheric Gases at the Air–Water Interface. I. NH_3* . J. Phys. Chem. A., 1999, vol. 103, no 1, pp. 62–70. <https://doi.org/10.1021/jp9833247>
22. Lee C., Fitzgerald G., Planas M., Novoa J.J. *Ionization of Bases in Water: Structure and Stability of the $NH_4^+ \cdots OH^-$ Ionic Forms in Ammonia–Water Clusters*. J. Phys. Chem., 1996, vol. 100, no 18, pp. 7398–7404. <https://doi.org/10.1021/jp953360v>
23. Malloum A., Conradie J. *Water-ammonia and water-acetonitrile proton transfer free energy*. J. Mol. Liq., 2020, vol. 318, an 114300. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114300>
24. Rizvi S.S.H., Heidemann R.A. *Vapor-liquid equilibria in the ammonia-water system*. J. Chem. Eng. Data., 1987, vol. 32, no 2, pp. 183–191. <https://doi.org/10.1021/je00048a017>
25. Smolen T.M., Manley D.B., Poling B.E. *Vapor-liquid equilibrium data for the ammonia-water system and its description with a modified cubic equation of state*. J. Chem. Eng. Data., 1991, vol. 36, no 2, pp. 202–208. <https://doi.org/10.1021/je00002a017>

26. Shi Q., Davidovits P., Jayne J.T., Worsnop D.R., Kolb C.E. *Uptake of Gas-Phase Ammonia. 1. Uptake by Aqueous Surfaces as a Function of pH*. J. Phys. Chem. A, 1999, vol. 103, no 44, pp. 8812–8823. <https://doi.org/10.1021/jp991696p>
27. Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Ponomareva T.N., Kirillov A.D. *Electrical conductivity of the ammonia-water system*. Russ. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 54, no 2, pp. 277–279. <https://doi.org/10.1134/S0036023609020193>
28. Goronovskij I.T., Nazarenko Ju.P., Nekrjach E. F. *Kratkij spravocnik himika*. Kiyv, Naukova dumka 1974, 991 p. (in Ukrainian)
29. House D.A. *Ammonia & N-Donor Ligands*. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Wiley, 2006, 27 p. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia009>
30. Tepikina L.A. *Nauchno-metodicheskie osnovy uskorennoj ocenki toksichnosti i opasnosti veshhestv, zagryznajushhih atmosferyjnyj vozduh*. Abstract of Doctor's degree dissertation, 04.00.07, Moscow, 2007, 41 p. (in Russian)
31. Raevsky O.A., Modina E.A., Raevskaya O.E. *QSAR models of inhalation toxicity of organic compounds*. Pharm. Chem. J., 2011, vol. 45, no 3, pp. 165–169. <https://doi.org/10.1007/s11094-011-0585-z>
32. Trushkov V.F., Perminov K.A., Sapozhnikova V.V., Ignatova O.L. *Assessment of the relations hip of properties of chemical compounds and their toxicity to a unified hygienic standardization for chemicals*. Gig. Sanit., 2013, no 2, pp. 87–90. (in Russian)
33. Kosenko E. A. *Intracellular mechanisms of ammonia toxicity*. Abstract of Doctor's degree dissertation, 03.00.04, Pushchino, 1999, 218p. (in Russian)
34. SSR-201–97. State sanitary rules for the protection of atmospheric air in populated areas (from pollution by chemical and biological substances). N201 of 09.07.1997. (in Ukrainian)
35. *Ammonia*. <http://www.rihtop.ru/diagnoseassistant/Substance.aspx?id=98> (in Russian)
36. *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals*. Vol. 6. National Research Council (US). Committee on Acute Exposure Guideline Levels. Washington, National Academies Press, 2008, 318 p. <https://doi.org/10.17226/12018>
37. Skvortsova N.S. *Characteristics of the risk to public health in case of short-term and chronic exposure to chemicals polluting the atmospheric air of Moscow*. Abstract of Ph.D diss., 14.00.07, Moscow, 2004, 24 p. (in Russian)
38. Borodkin A.E. *Ecological and geographical bases for assessing the risk to the health of the population of old-developed regions (on the example of the Yaroslavl region)*. Abstract of Ph.D diss., 25.00.36, 25.00.24, Yaroslavl, 2017, 275 p. (in Russian)
39. Kaptsov V.A., Chirkin A.V. *Requirements to respiratory protection for workers (World practices reviewed)*. Health Risk Anal., 2020, no 4, pp. 188–195. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.4.21.eng>
40. Craig D.K., Davis J.S., Hansen D.J., Petrocchi A.J., Powell T.J., Tuccinardi T.E. *Derivation of temporary emergency exposure limits (TEELs)*. J. Appl. Toxicol., 2000, vol. 20, no 1, pp. 11–20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1263\(200001/02\)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(200001/02)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q)
41. Bandosz T.J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier, Oxford, 2006, pp. 475–528.
42. Bandosz T.J., Petit C. *On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds*. J. Colloid Interface Sci., 2009, vol. 338, no 2, pp. 329–345. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.039>
43. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. *Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning*. Ukr. Chem. J., 2021, vol. 87, no 7, pp. 11–32. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
44. Ennan A. A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Benkovska T.S., Knysh I.M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1, pp. 6–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297) (in Ukrainian)
45. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Mikhailova T.V. *Effect of modifying additives on chemisorption of sulfur (IV) oxide by fibrous material impregnated with polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)
46. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S., Galbraikh L.S., Lishevskaya M.O., Zakharenko V.N. *Impregirovannye sorbcionnoaktivnye voloknistye materialy*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11–13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
47. Apelblat A. *Citric acid*. Springer, 2014, 357 p.
48. Technical conditions of Ukraine 32.9-01530125-007:2022. Respirators «Klen»
49. DSTU EN14387:2017 (EN14387:2004 + A1:2008, IDT). Respiratory protective devices – Gas filter(s) and combined filter(s)–Requirements, testing, marking. Kiev, 2018.
50. GOST 908:2006 (GOST 908–2004, IDT). Food grade citric acid monohydrate. Specifications. Kiev, 2007.

ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ

СВІТЛИЙ ПАМ'ЯТІ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ СЕРГІЯ АНДРІЙОВИЧА АНДРОНАТІ



Колектив Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України» з глибоким сумом сповіщає про те, що 29 червня 2022 року пішов з життя видатний вчений у галузі біоорганічної та медичної хімії, педагог і організатор наукових досліджень, доктор хімічних наук, професор, академік НАН України, почесний член АН Молдови **Сергій Андрійович Андронаті**.

З 1972 р. С. А. Андронаті працював в НАН України. Він обіймав посади старшого наукового співробітника, завідувача відділу, заступника директора з наукової роботи Фізико-хімічного інституту, а з 1984 р. – директор інституту, голова Південного наукового центру НАН України та МОН України, водночас – завідувач кафедри фармацевтичної хімії ОНУ (1998–2018), науковий керівник Хіміко-фармацевтичного навчально-науково-виробничого комплексу НАН і МОН України. С. А. Андронаті створив в Одесі наукову школу в галузі біоорганічної і медичної хімії. Він був науковим консультантом 4 докторських і керівником 31 кандидатської дисертації; опублікував разом зі співавторами 9 монографій, більш як 600 наукових статей, одержав понад 125 патентів і авторських свідоцтв на винаходи. На основі фундаментальних досліджень С. А. Андронаті та його співробітників у співдружності з фармакологами створено перший вітчизняний анксиолітичний, снодійний і протисудомний засіб «Феназепам», анксиолітичний препарат денної дії «Гідазепам», перший у світі оральний індуктор ендогенного інтерферону з широким спектром противірусної

активності «Аміксин», оригінальний снодійний і анксіолітичний препарат Левана® ІС (Циназепам). Організовано промислове виробництво препаратів (феназепам, гідазепам, аміксин, левана) в Україні, використання їх у медицині, експорт за кордон. С. А. Андронаті – лауреат Державних премій СРСР та України в галузі науки і техніки, премії президентів академій наук України, Білорусі і Молдови, премії імені А. І. Кіпріанова НАН України. Його відзначено почесним званням «Заслужений діяч науки і техніки України», нагороджено орденами «Знак пошани», Дружби народів, «За заслуги» усіх трьох ступенів, почесною грамотою Кабінету Міністрів України.

Високий професіоналізм, цілеспрямованість, працелюбність, відданість своєму покликанню науковця завжди відзначали С. А. Андронаті.

Колеги та друзі запам'ятають Сергія Андрійовича не лише як відомого вченого й організатора, але й як чуйну, доброзичливу, гідну поваги людину.

Світла пам'ять!

СВІТЛИЙ ПАМ'ЯТІ ПРОФЕСОРА АЛІМА АБДУЛ-АМІДОВИЧА ЕННАНА



Колектив Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України (ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України) з глибокою скорботою сповіщає, що 03 серпня 2022 року після довготривалої важкої хвороби пішов з життя директор ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України, відомий вчений, заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор Алім Абдул-Амідович Еннан.

А. А.-А. Еннан народився 25 лютого 1935 р. у м. Одеса у сім'ї студентів.

У 1952 р. А. А.-А. Еннан закінчив зі срібною медаллю Одеську середню чоловічу школу № 43, у 1958 р. – з відзнакою Одеський політехнічний інститут. Після закінчення інституту він працював лекційним асистентом на кафедрі технології та автоматизації хімічних виробництв (1958–1961 рр.), де виконав кандидатську дисертацію, захищену у 1964 р. Протягом 1961–1962 рр. працював майстром, начальником зміни на Одеському суперфосфатному заводі.

Наступні 39 років діяльності А. А.-А. Еннана пов'язані з Одеським державним (нині національним) університетом імені І.І. Мечникова, куди його запросили у вересні 1962 р. на посаду старшого викладача кафедри неорганічної хімії; у 1965–1973 рр. він працював доцентом цієї кафедри, в 1964–1967 рр. – заступником декана хімічного факультету, в 1970–1978 рр. – деканом з роботи з іноземними студентами; в 1972 – виконував обов'язки завідувача кафедри неорганічної хімії.

У 1973 р. з ініціативи А. А.-А. Еннана вперше в СРСР було відкрито кафедру хімічних методів захисту навколишнього середовища, яку він очолював до 1986 р. З 1986 по 1993 рр. керував об'єднаною кафедрою неорганічної хімії та хімічної екології.

У 1985 р. А. А.-А. Еннана було призначено науковим керівником Міжвідомчого центру «Захист навколишнього середовища у зварювальному виробництві» Академії наук УРСР та Мінвузу УРСР.

У 1988–1992 рр. А. А.-А. Еннан – директор Інженерного центру «Екологія у зварювальному виробництві» Мінвузу УРСР – проректор Одеського державного університету ім. І.І. Мечникова; з 1992 р. – директор ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України.

Найбільш повно здібності А. А.-А. Еннана – ідеолога, організатора і координатора великомасштабних різнопланових НДДКР, прагматично мислячого вченого, для якого фундаментальні дослідження – найкоротший шлях до досягнення практичних результатів, проявилися при виконанні сформульованих академіком Б.Є. Патоном завдань (1975 р.), спрямованих на розробку ефективних методів та засобів захисту навколишнього середовища та виробничого персоналу від впливу зварювальних аерозолів.

За відносно короткий термін (1980–1991 рр.) було здійснено розробку та організовано виробництво оригінальної імпортозамінюючої продукції: іонообмінних волокон, сорбційно-фільтруючих матеріалів, низькотемпературних каталізаторів, легких газопилозахисних респіраторів «Сніжок-ГП», установок для подання кондиціонованого повітря в кабіни кранівників, установок локалізації та уловлювання зварювальних аерозолів «Мрія», комплексних засобів індивідуального захисту зварників, установок централізованого очищення повітря в складально-зварювальних цехах, респіраторів різного функціонального призначення, газоаналізаторів фтористого водню «Фторинг», аспіраторів та зварювальних горілок з вбудованими відсмоктувачами.

Перераховане було розроблено та вироблялося в СРСР вперше.

На початку 90-х А. А.-А. Еннан зумів зорієнтувати колектив ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України на вирішення завдань актуальних для України та Одеського регіону. При державній підтримці було виконано завдання Уряду України: розроблено, а Дослідним виробництвом інституту освоєно виготовлення імпрегнованих хемосорбентів, низькотемпературних каталізаторів, 18 найменувань (50 модифікацій) респіраторів різного функціонального призначення, які постачаються підприємствам практично всіх галузей економіки України.

Вперше у світі розроблено фізико-математичну зонну модель утворення твердої складової зварювального аерозолу в іонізованому багатокомпонентному парогазовому середовищі.

З 1998 по 2022 рр. узагальнено та систематизовано результати синхронно проведених гідрологічних, гідрохімічних, гідробіологічних, геобіохімічних та ботанічних сезонних досліджень в акваторії та на узбережжі всесвітньо відомого своїми унікальними рекреаційно-бальнеологічними ресурсами Куяльницького лиману. Дані досліджень відображено в Енциклопедії Куяльницького лиману.

Результати наукової діяльності А. А.-А. Еннана відображено у 13 книгах, 508 статтях, 405 тезах доповідей, пріоритет та оригінальність розробок захищені 105 авторськими свідоцтвами СРСР, 5 патентами СРСР, 201 патентом України та 16 патентами інших країн на винаходи.

Професор А. А.-А. Еннан віддав багато сил та енергії підготовці та атестації наукових кадрів вищої кваліфікації. Під його керівництвом підготовлено та захищено 23 дисертації, у тому числі 4 докторські.

Багато років А. А.-А. Еннан виконував велику громадську роботу: з 1985 по 1991 рр. – Член секції «Засоби індивідуального захисту» Наукової ради «Охорона праці» ДКНТ СРСР та ВЦРПС, 1987–1991 рр. – голова секції «Техніка безпеки та гігієна зварювального виробництва» Координаційної ради зі зварювання ДКНТ СРСР, 1991–1992 рр. – науковий керівник проекту «Екологія зварювального виробництва» Єдиного плану МНТК «ІЕЗ ім. Є. О. Патона АН України», 1992–2000 рр. – заступник голови Експертної ради з охорони навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів МОН України, 1994–1996 рр. – голова секції «Техніка безпеки та гігієна праці у зварювальному виробництві» Міждержавної науково-технічної ради зі зварювання та споріднених технологій країн СНД, 1996–2002 рр. – позаштатний консультант Комітету Верховної Ради України з питань екологічної політики, природокористування та ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи, 2000–2002 рр. – голова секції «Охорона навколишнього середовища» Наукової ради МОН України.

А. А.-А. Еннан нагороджений медаллю «За доблесну працю» (1970 р.), знаком «Переможець Соціалістичного змагання 1973 року» (1974 р.), знаком «Ударник Дев'ятої п'ятирічки» (1976 р.), срібною медаллю ВДНГ СРСР (1977 р.), медаллю «Ветеран праці» (1986 р.), знаком Міністерства освіти і науки України «За наукові досягнення» (2005 р.), орденом князя Ярослава Мудрого V ступеня (2005 р.), знаком Національної академії наук України «За підготовку наукової зміни» (2006 р.), грамотою Верховної Ради України (2009 р.), Почесною грамотою Кабінету Міністрів України (2010 р.), Почесною відзнакою Одеського міського голови «Знак пошани» (2010 р.), Почесною відзнакою голови Одеської обласної державної адміністрації (2010 р.).

За великі досягнення у науковій, педагогічній та громадській діяльності А. А.-А. Еннану було присвоєно у 1990 р. звання «Заслужений діяч науки і техніки України».

Ми знали Аліма Амідовича, як талановитого вченого та організатора науки, який завжди сприяв тісним науково-технічним зв'язкам нашого Інституту з ВНЗ, науковими та виробничими організаціями України та зарубіжжя. Він був інтелегентною, доброзичливою і просто чудовою людиною, яка гідно несла у світ свої знання і доброту.

Він користувався великою повагою, довірою та авторитетом у колег, знайомих та друзів. В учнях Алім Абдул-Амідовича продовжується його життя. Світла пам'ять про Аліма Абдул-Амідовича назавжди залишиться в наших серцях.

Світла пам'ять!

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографії,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунок та підписи до них, таблиці розмішувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кетль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.
5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.
6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.
7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).
8. Текст статті і список літератури.
9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

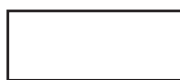
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер публікації у списку літератури.

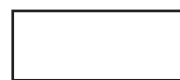
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



b

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилається на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКУ. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

Приклади бібліографічних описів

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка* производственных сточных вод / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скорород Л.С. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u).

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.

2. Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

3. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. Скороход Л.С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. Чеботарев А.Н., Малахова Н.М. Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

Опис статті із журналу:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійською), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

Приклад

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. *Technical and economic optimization of hydrofracturing design*. Neftyanoe khozyaistvo, Oil Industry, 2008, no. 11, pp. 54-57 (in Russian).

Опис статті із електронного журналу:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P. *Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange*. Journal of Computer-Mediated Communication, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (Accessed 28 April 2011).

Опис статті з DOI:

Zhang Z., Zhu D. *Experimental research on the localized electrochemical micro-machining*. Russian Journal of Electrochemistry, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508080077>

Опис матеріалів конференцій:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing*. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursoberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi» [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (in Russian).

Опис книги (монографії, збірки):

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p. (in Russian).

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbo-generators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p. (in Russian).

Latyshev, V.N., *Tribologiya rezaniya*. Kn. 1: *Friktsionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. (in Russian).

Опис дисертації чи автореферату дисертації:

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p. (in Russian).

Grigor'ev Yu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p. (in Russian).

Опис патенту:

Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Fil-ter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)

На сайті <http://www.translit.ru/> можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації російського тексту в латиницю. Програма дуже проста, її легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описань.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.

6.1 Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацом) основному тексту статті.

6.2 Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

6.3 Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом із прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

6.4 Авторське резюме (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англійський блок інформації про статтю, який завантажується на англійський варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті » і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один з іншого. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 15.09.2022 р. Формат 70х108/16.
Ум. друк. арк. 10,5. Тираж 50 прим. Зам. № 2480.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua